THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude DEMANGEAT

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES DILUÉS DE MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 8 mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	E. DANIEL	Président
	F. BROUERS	Examinateur
	F. GAUTIER	Examinateur
	G. WEILL	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548001_0020

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude DEMANGEAT

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ALLIAGES DILUÉS DE MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue le 8 mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	E. DANIEL	Président
	F. BROUERS	Examinateur
	F. GAUTIER	Examinateur
	G. WEILL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES - SCIENCES .

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

H.FORESTIER	Chimie générale
J.ROTHE	Physique du Globe
P.LACROUTE	Astronomie
J.H.VIVIEN	Zool.et Embryologie expérimentales
S.GORODETZKY	Physique génér. et Physique nucl.
L.SACKMANN	Mécanique des Fluides
J.BYE	Chimie Physique
M.PEREY	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	Biologie générale
H.BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	Physique générale et Physique corp.
G.MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	Physique du Globe
H.SAUCIER	Minéralogie
R.ROHMER	Chimie minérale
A.GAGNIEU	Botanique
F.STUTINSKY	Physiologie générale
B.WURTZ	Chimie biologique
J.BRENET	Electrochimie
J.P.EBEL	Chimie biologique
G.OURISSON	Chimie
A.COCHE	Physique nucléaire
R.CERF	Physique générale
J.FRENKEL	Mathématiques
A.DELUZARCHE	Chimie
R.ARMBRUSTER	Physique
A.ROCHE	Physique du Globe
LHIRTH	Microbiologie
A.FUCHS	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	Physique
P.MIALHE	Physiologie animale
D.MAGNAC	Physique
M.DAUNE	Biophysique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
D.BERNARD	Méthode mathémat. dela Physique
E.DANIEL	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	Physique
G.REEB	Topologie
J.WUCHER	Physique
M.BRINI	Chimie
H.DURANTON	Botanique
R.WEISS	Chimie
P.FEDERLIN	Chimie
J.P.SCHWING	Chimie
M.SIESKIND	Physique
G.MONSONEGO	Physique théorique
C.WIPPLER	Physicochimie des Hts Polymères inc
G.WEILL	Physique
A.CLAUSS	Chimie
E.FOLLENIUS	Zoologie
J.LUCAS	Géologie
J.J.THIEBOLD	Biologie animale
G.GLAESER	Mathématiques
J.H.WEIL	Chimie biologique
X.FERNIQUE	Mathématiques
F.GAUTIER	Physique
V.AVANISSIAN	Analyse supérieure
F.LACROUTE	Biologie végétale
J.P.EBERHART	Minéralogie
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
F.BECKER	Physique mathématique
Fr.SCHALLER	Biologie générale
Fr.GAULT	Chimie organique
M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique théorique
A.MICHARD	Géologie
J.J.RIEHL	Chimie
R.GERARD	Mathématiques
M.DAIRE	Chimie phys. ind. et Sc. des Matériau
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques

Professeurs associés

A.BANDERET (E.A.H.P.) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.) - M.HERRERA (Math.) - R. MILNE (Microbiologie).

... / .....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

Cl. DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie Organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
C.SCHOELLER	Mathématiques
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques Générales
R.FEIDT	Mécanique des Fluides
D.VIAUD	Mathématiques
R.KIRSCH	Zoologie
J.SOMMER	Chimie Appliquée
A.HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.LEROY	Chimie
C.PESKINE	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

J.SITTLER	Géologie

Maîtres de Conférences associés

P.FELLNER	Biochimie
St.RALLIS	Mathématiques
R.SMYTHE	Chimie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.TAGLANG	Physique
J.P.DONNET	Chimie Physique
R.WEY	Chimie
G.SUTTER	Physique électronique
H.DANAN	Physique
J.STREITH	Chimie
J.MARTINET	Mathématiques
C.SCHIFFMANN	Mathématiques
J.FAURE	Chimie Physique
Chr.WINTER	Physique
Fr.SCHMITT	Physique
A.JAEGLE	Physique
A.KALT	Chimie Physique
R.LUTZ	Mathématiques
J.LAHAYE	MR Physicochimie ato. - ioni.
B.SIFFERT	MR Cristallo. et Minéralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	Chimie
M.GROSS	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	Physique Appliquée
R.MANQUENOUILLE	Mathémat. Appliquées
G.METZGER	Electronique
B.LAVILLE ST-MARTIN	Physique Appliquée
R.STEIN	Phys. Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

P.BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique
A.PETROVIC	DR	Médecine
P.REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
H.BRAUN	MR	Phys. corpuscul.
M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.COFFIN	MR	Phys. Nucléaire et corp.
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique Nucléaire
J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
E.FRANTA	MR	Physicochimie mol.
J.M.FRIEDT	MR	Physicochi. atom. et ioni.
A.FRIDMANN	MR	Physique Corpusculaire
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.LLORET	MR	Physique Corpusculaire
C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
M.NAUCIEL BLOCH	MR	Physique des Solides
M.PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
P.SIFFERT	MR	Phys. rayon et Electron. nucl
Cl.SITTLER	MR	Géologie
M.SUFFERT	MR	Basses Energies
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromolécul.
A.VEILLARD	MR	Chimie
A.WAKSMAN	MR	Biochimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon et Electron. nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
J.WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch. macromolécul.

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure Electronique des Solides (Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 100)

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements et l' expression de ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur F. GAUTIER qui m'a toujours dirigé avec compétence et enthousiasme au cours de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur E. DANIEL, Directeur du Laboratoire qui m'a beaucoup aidé à résoudre les problèmes relatifs à la théorie des groupes.

Je remercie Monsieur le Professeur F. BROUERS de m'avoir fait le grand honneur de siéger dans ce Jury de thèse.

Je remercie Monsieur B. COQBLIN, maître de Recherches au C.N.R.S. pour ses encouragements qui ne m'ont jamais fait défaut.

Enfin je remercie Monsieur R. RIEDINGER dont les conseils m'ont toujours été d'un précieux secours.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
A Quelques résultats expérimentaux	2
B Structure de bandes du metal pur par un mélange de bandes d'électrons presque libres et de liaisons fortes	4
C Structure électronique des alliages de transition	10
D Calculs "ab initio" de structure électronique des métaux et des alliages de transition	17
E Plan de ce travail	18
Figures	23
CHAPITRE I : STRUCTURE DE BANDES DU NICKEL PAR LA METHODE DU PSEUDO-POTENTIEL GENERALISE	25
I.1 Structure de bandes du nickel par la méthode du pseudo-potentiel généralisé (Gautier 1971)	26
I.2 Calcul des éléments de matrice du pseudo-hamiltonien	29
I.3 Eléments de matrice dans les directions de hautes symétrie	33
I.4 Application au cas du nickel	36
I.5 Réduction du déterminant	43
Appendice A : transformées de Fourier des orbitales atomiques de Clémenti	47

Pages

Appendice B : éléments de matrice du pseudo-hamiltonien dans les directions Δ et Σ pour le groupe O_h^5 49

Figures 51

CHAPITRE II : ETUDE DE DEFAUTS PONCTUELS DANS UNE MATRICE DE TRANSITION 56

II.1 Impuretés de transition et de métaux nobles dans le nickel 58

1.1 Charge déplacée par l'impureté 60

1.2 Relation entre le potentiel et la charge déplacée - pseudo potentiel 62

1.3 Résultats 67

II.2 Energie d'interaction entre deux impuretés dans une matrice de transition 72

2.1 Energie d'interaction de deux impuretés dans une matrice de transition paramagnétique 73

2.2 Etude qualitative de l'énergie d'interaction de deux impuretés identiques et proches voisines dans une matrice paramagnétique 74

2.3 Application aux alliages à base de nickel 76

II.3 Energie de formation d'une monolacune 83

3.1 Modèle de lacune non self-consistante 83

3.2 Modèle de lacune self consistante 85

Pages

II.4 Interaction lacune impureté
4.1 Méthode de la limite asymptotique pour une lacune non self-consistante 89
4.2 Méthode générale - lacune self-consistante 90

Conclusion du chapitre II 98
Appendice C : Calcul du déphasage résultant de l'interaction de deux impuretés 100
Figures 102

CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ETATS LIES VIRTUELS DANS LE NICKEL 115

III.1 Structure électronique des alliages de transition ferromagnétiques
III.2 Stucture électronique de l'alliage Ni Cr 119
III.3 Comparaison avec l'expérience - limites du modèle du potentiel localisé 124

Conclusion du chapitre III 128
Figures 129

CHAPITRE IV : INFLUENCE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES ALLIAGES DE METAUX DE TRANSITION 140

IV.1 Couplage spin-orbite dans les alliages de métaux de transition à l'approximation de Hartree-Fock 144
IV.2 Propriétés de symétrie de l'hamiltonien V et écriture des équations intégro-différentielles (cas paramagnétique) 147
IV.3 Equations intégrodifférentielles dans le cas d'une matrice ferromagnétique - détermination du facteur g - 157

	Pages
Conclusion du chapitre IV	168
Appendice D	169
Appendice E	174
CONCLUSION GENERALE	176
BIBLIOGRAPHIE	179

INTRODUCTION .

Dans ce travail nous étudions la structure des alliages dilués à base de métaux de transition dans une théorie monoélectronique. Nous développons un calcul des états d'impureté qui tient compte de la structure de bandes de la matrice et nous donnons une interprétation d'un certain nombre de résultats expérimentaux (effet de période, chaleur spécifique, paire d'impuretés isolée...). Nous discutons les effets liés à l'extension de l'écran pour des impuretés qui extraient un état lié virtuel des bandes "d" et nous présentons un calcul d'énergie d'interaction lacune-impureté.

Avant d'exposer en détail le plan de ce travail (E), nous faisons un bref rappel d'un certain nombre de résultats expérimentaux et de leur interprétation qualitative (A), avant de discuter la structure de bandes du métal pur (B) et de ses alliages dilués (C); enfin, nous discutons la justification formelle du modèle utilisé à partir d'une formulation donnant à la fois la structure électronique des métaux et de leurs alliages (D).

A.) Quelques résultats expérimentaux .

Nous nous proposons de rappeler brièvement quelques résultats expérimentaux qui mettent en évidence les propriétés que nous nous proposons d'étudier; c'est-à-dire l'effet de période, la polarisation locale, les interactions de paires d'impuretés isolées et l'hétérodiffusion.

Nous discutons d'abord les mesures d'aimantation sur les alliages dilués (A-1); nous résumons ensuite les mesures expérimentales qui mettent en lumière un effet de période (A-2); enfin, nous présentons des résultats de mesures de diffusion dans les métaux de transition (A-3).

A. 1.) Aimantation .

Le moment magnétique par atome $\bar{\mu}(c)$ varie linéairement avec la concentration pour des impuretés très diluées ($c \ll 1$). En appelant Z^{σ} le nombre d'états déplacés par une impureté dans la bande de spin σ, d'après la règle de Friedel, $Z^{\uparrow}$ et $Z^{\downarrow}$ sont reliés à la différence de valence matrice-impureté par :

$$Z = Z^{\uparrow} + Z^{\downarrow} \qquad \text{In-1}$$

La variation du moment magnétique $\bar{\mu}(c)$ est donnée, pour des impuretés sans interaction, par :

$$\bar{\mu}(c) = \mu_o + \mu_B (Z^{\uparrow} - Z^{\downarrow})c \qquad \text{In-2,}$$

dans le cas où le spin-orbite est négligé; μ_o est le moment magnétique par atome du métal pur. La valeur expérimentale de $\mu(c)$ permet alors la détermination de Z^{σ} pour chaque groupe de bandes de spin σ.

Dans les alliages à base de nickel, avec les éléments de la première série de transition, pour de petites valeurs de $|Z|$, $Z^{\uparrow}$ est à peu près nul et la variation (expérimentale) de l'aimantation avec la concentration est donnée par :

$$\bar{\mu}(c) = \mu_o - Z \mu_B c \qquad \text{In-3}$$

Pour des valeurs de $|Z|$ suffisamment grandes ($|Z| \gtrsim 4$) cette

relation n'est plus valable et l'on doit tenir compte des états liés virtuels extraits de la bande $d^{\uparrow}$ (Friedel 1958). Des modèles semi-quantitatifs ont été proposés (Kanamori 1965, Campbell et Gomes 1967, Hayakawa 1967); ils confirment l'explication de la variation de moment magnétique total par impureté mais trouvent une polarisation locale trop grande au niveau de l'impureté, en contradiction avec les expériences de diffusion de neutrons de Collins et Low (1965). Les mesures de champs hyperfins confirment la grande extension de la perturbation magnétique puisqu'on observe des satellites correspondant à des noyaux voisins d'impuretés isolées et de paires isolées (Durand 1971).

A. 2.) Effet de période dans les alliages à base de nickel .

Nous avons vu qu'un état lié était extrait de la bande $d^{\uparrow}$ - dans la première série de transition - pour une valeur de $|Z|$ supérieure ou égale à +4. Pour les alliages de nickel avec les éléments de deuxième et troisième série de transition, cet état lié est extrait pour des valeurs de $|Z|$ plus petites. Cet effet est mis en évidence par des expériences concordantes de moment magnétique à saturation (Crangle et Parsons 1960), de résonance magnétique nucléaire (Kobayashi et al. 1966), de diffraction neutronique (Low 1969), de résistivité électrique (Durand 1970) et de chaleur spécifique (Caplain 1972) (figure In 1). Cet effet de période est particulièrement bien caractérisé dans le cas des alliages isoélectroniques de transition où, bien que Z soit nul, Durand (1971) observe par des mesures de R.M.N. une variation notable de charge locale.

A. 3.) Hétérodiffusion dans les alliages de métaux de transition.

Une part importante de la différence ΔQ entre l'énergie d'activation d'hétérodiffusion d'une impureté de transition dans un métal de transition et l'énergie d'activation de l'autodiffusion de la matrice est dûe aux interactions lacune-impureté. Badia et Vignes (1969) ont étudié, pour certains alliages de métaux de transition, la variation de l'énergie d'activation avec le numéro atomique de l'impureté; ces mesures ont été faites au dessus du point de Curie. Il est intéressant d'étudier ces phénomènes de diffusion, au voisinage du point de Curie, pour obtenir une différentiation entre état paramagnétique et état ferromagnétique.

B.) Structure de bandes du métal pur par un mélange de bandes d'électrons presque libres et de liaisons fortes.

Afin d'expliquer les résultats expérimentaux discutés ci-dessus nous présentons les résultats d'un modèle simplifié de bandes (B-1) avant de décrire les ajustements empiriques des relations de dispersion, obtenues à partir d'un calcul d'ondes planes augmentées, en définissant un hamiltonien modèle représentant l'hybridation entre des bandes de liaisons fortes et d'électrons presque libres.

B. 1.) Schéma simplifié de structure de bandes.

Une discussion rapide des caractéristiques des fonctions atomiques des métaux de transition permet d'introduire le modèle simplifié de Mott (1964) pour leur structure de bandes. Les propriétés particulières des métaux de transition se rattachent à l'existence de couches nd se remplissant peu à peu lorsque croit le numéro atomique. Ce remplissage progressif est relié au fait que les fonctions nd et (n+1)s ont une allure très différente :

1.) Par rapport aux orbites s, les orbites d sont de faible extension; leur plus petit nombre de noeuds permet une décroissance exponentielle beaucoup plus rapide. Les couches d sont très stables ayant leur maximum dans une région où le potentiel de réseau V_R est fortement attractif.

2.) Le comportement parabolique à l'origine des fonctions d fait que les électrons d contribuent peu à l'écran autour de la charge du noyau; ceci explique le remplissage progressif des couches d, alors que la population des états sp reste sensiblement constante.

3.) Si on se déplace à l'intérieur d'une même série (Ti→Ni par exemple) le potentiel devient de plus en plus attractif; les couches d deviennent de plus en plus stables et leur extension de plus en plus faible.

4.) Si on se déplace d'une série à l'autre (Ni→Pd→Pt par exemple) le nombre de noeuds augmente; à population s constante, les fonctions d'onde gagnent en extension et perdent en stabilité.

L'allure qualitative des fonctions atomiques nd et (n+1)s permet de suggérer un modèle simple de structure de bandes (Mott 1964) pour les métaux de transition. Il peut être schématisé par une bande d étroite qui chevauche une bande s large analogue aux bandes s des métaux nobles et l'hybridation s-d est traitée en

perturbation.

La détermination de la bande d des métaux de transition peut être calculé par la méthode des liaisons fortes. L'absence de résultats quantitatifs valables (en particulier pour la largeur de la bande d) doit être recherchée dans la non validité des approximations faites dans le calcul. Langlinais et Callaway (1972) ont obtenu des résultats exacts par la méthode des liaisons fortes en ne faisant pas les approximations usuelles qui négligent les intégrales à trois centres et limitent les recouvrements aux premiers voisins. La bande s-p d'électrons presque libres se calcule, en général, par une méthode O.P.W.

Le modèle de Mott s'étend aux métaux de transitions ferromagnétiques en introduisant un décalage constant des bandes $d\sigma(\Delta E_d)$ et des bandes $s\sigma(\Delta E_s)$. ΔE_d est qualitativement proportionnel à l'aimantation m.

$$\Delta E_d = - J\, m \qquad \text{In-4}$$

où J représente la variation d'énergie d'interaction entre deux électrons lorsqu'on passe de la configuration où les spins sont parallèles à celle où ils sont antiparallèles; J est une quantité de l'ordre de l'électron-volt.

B. 2.) Ajustements A.P.W. ou K.K.R.

Dans les métaux de transition, deux bandes de caractère très différent, une bande d étroite et une bande s large sont dégénérées et s'hybrident sur un certain domaine d'énergie. La simple superposition de ces deux types de bandes ne reproduit pas correctement le spectre d'énergie dans le domaine où ces bandes se recouvrent. Hodges, Ehrenreich et Lang (1966) pour le nickel et Mueller (1967) pour le cuivre ont montré que l'on peut ajuster (avec une bonne précision) le modèle de bandes d et s hybridées aux spectres obtenus à partir des premiers principes par les méthodes A.P.W. (Slater 1937, 1953, Loucks 1967) ou K.K.R. (Korringa 1947, Kohn-Rostocker 1954). Ces modèles d'interpolation ont été justifiés à partir de la méthode des fonctions de Green (K.K.R.) en tenant compte de la résonance d dans le déphasage (Heine 1967, Hubbard 1968, 1969, Jacobs 1968) et plus récemment en étendant la formulation du pseudopotentiel de Austin, Heine et Sham (1962) aux métaux nobles et de transition

(Kanamori et al. 1969, 1970, Gautier 1971).

B. 2. 1.) Schéma d'interpolation de Mueller.

Pour décrire la structure de bandes du cuivre (c.f.c.) Mueller utilise un ensemble de fonctions orthogonales supposé complet et défini dans une base mixte. Les éléments de cette base $\{\alpha k\}$ sont :

1.) cinq fonctions d'onde d du type liaisons fortes :

$$|mk\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\mu} e^{ik\mu} |m\mu\rangle \qquad \text{In - 5}$$

$$m = 1 \ldots 5$$

où $|m\mu\rangle$ est l'orbitale atomique d centrée en μ : de plus il est supposé que $\langle m\lambda | m'\mu\rangle = \delta_{mm'} \delta_{\lambda\mu}$.

2.) quatre ondes planes orthogonalisées aux fonctions d'onde d :

$$|Kk\rangle = C_g^{-1} \left[|g\rangle - \sum_{m} |mk\rangle\langle mk|g\rangle \right] \qquad \text{In-6}$$

où $|g\rangle = e^{i(k+K)r}$ et C_g est un coefficient de normalisation. Les fonctions $|Kk\rangle$ sont des ondes planes orthogonalisées à d et les quatre vecteurs du réseau réciproque considérés sont les suivants :

$$K_o = (0, 0, 0) \qquad K_1 = (-1, -1, -1) \qquad \text{In-7}$$
$$K_2 = (-2, 0, 0) \qquad K_3 = (-1, -1, 1)$$

(k et K en unités $2\pi/a$) pour k appartenant au $1/48^{\text{ème}}$ de zone de Brillouin défini par :

$$0 < kz < ky < kx < 1$$
$$kx + ky + kz < 1.5$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien du métal pur entre ces fonctions de base forment une matrice carrée de rang 9 :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline H_{dd} & H_{sd} \\ \hline H_{ds} & H_{ss} \\ \hline \end{array} \qquad \text{In-8}$$

Le bloc H_{dd} de dimension 5x5 est paramètré à l'aide de six intégrales à trois centres (Fletcher 1952) ou de trois intégrales à deux centres ddπ, ddσ, ddδ (Slater et Koster 1954). Le bloc dd contient également d_o, la position de la bande d relative à la bande de conduction. Mueller introduit enfin un paramètre γ qui rend compte de la bonne séparation entre les niveaux Γ_{12} et Γ'_{25}.

Le potentiel de réseau $\bar{V}_R(r)$ est en principe somme de potentiels atomiques sphériques; son développement de Fourier s'écrit :

$$\bar{V}_R(r) = \sum_K \bar{V}_K e^{iKr} \quad K \in R.\ R. \qquad \text{In-9}$$

Les termes d'hybridation H_{sd} et de conduction H_{ss} s'expriment en fonction des éléments $\langle mk|g\rangle$ et $\langle mk|H|Kk\rangle$ qui sont paramètrés de la façon suivante :

$$\left.\begin{aligned} \langle mk|g\rangle &= F_m^d(\hat{g})\, f(|g|) \\ H_{sd} &= \langle mk|H|Kk\rangle = F_m^d(\hat{g})\, t(|g|) \end{aligned}\right\} \qquad \text{In-10}$$

où F_m^d est l'harmonique cubique de symétrie m. Les deux termes isotropes $f(|g|)$ et $t(|g|)$ sont exprimés en termes de fonction de Bessel sphérique :

$$f(k) = \begin{cases} A\ j_2(kR_o) & k<k_1 \\ 0 & k>k_1 \end{cases} \qquad \text{In-11}$$

où k_1 est le premier noeud de j_2

$$g(k) = B\ j_2(kR_1) \qquad \text{In-12}$$

A, B, R_o et R_1 sont des paramètres du schéma d'interpolation.

Cette forme a été obtenue, en remarquant que pour $k\to 0$ $f(k)$ et $t(k)$ sont d'ordre k^2. En fait, si la forme $j_2(kR_o)$ représente assez bien l'allure de la partie radiale d'une transformée de Fourier de fonction atomique d, l'expression donnant $t(k)$ apparait très phénomènologique. De plus, Mueller introduit une coupure linéaire sur $t(k)$:

$$t(k) = \begin{cases} B\ j_2(kR_1) & k<k_c \\ B\ j_2(kR_1)\ \dfrac{k_e-k}{k_e-k_c} & k_c<k<k_e \\ 0 & k>k_e \end{cases} \qquad \text{In-13}$$

Cette coupure a, en principe, deux raisons d'être :

1) Elle permet une meilleure convergence : si nous étudions la convergence du système en fonction du nombre d'ondes planes $|g>$, les termes d'hybridation sont alors rapidement nuls.

2) Pour pouvoir retrouver les dégénérescences sur les axes de haute symétrie il faut utiliser des ondes planes symétrisées (Hubbard et Dalton 1968) ; et couper t(k) est alors équivalent à écrire que les ondes planes symétrisées autres que celles qu'on considère donnent une contribution nulle.

Au lieu d'utiliser des ondes planes orthogonalisées aux états de coeurs s-p, Mueller considère les termes $\overline{V}_K$ apparaissant dans $<g|\overline{V}_R(r)|g'>$ comme des pseudopotentiels. Le choix des fonctions de base impose de ne prendre pour $\overline{V}_K$ que deux éléments non nuls $\overline{V}_{200}$ et $\overline{V}_{111}$; ceux-ci sont considérés comme des paramètres ajustables. Une telle description du bloc ss a été adoptée par Harrison (1960) dans l'étude de l'aluminium.

En diagonalisant la matrice H, on obtient les énergies propres En(k) et les vecteurs propres $c_n^\alpha(k)$, $\alpha=1,9$. Les fonctions d'onde s'écrivent :

$$|\phi_{nk}> = \sum_{\alpha=1}^{9} c_n^\alpha(k) \; |\alpha k> \qquad \text{In-14}$$

α s'identifie aux indices m pour $\alpha=1,5$ et aux indices K pour $\alpha=6,9$. La fonction de Green du métal pur est exprimée dans cette représentation par :

$$G^{o\alpha'\alpha}_{k'k} = <\alpha' k'|\frac{1}{E-H_o+i\varepsilon}|\alpha k> = \sum_n \frac{c_n^{\alpha'*}(k)\, c_n^\alpha(k)}{E-E_n(k)+i\varepsilon} \qquad \text{In-15}$$

où H_o est l'hamiltonien du métal pur et $\varepsilon \to 0^+$. La périodicité du réseau entraine :

$$G^{o\alpha'\alpha}_{k'k} = G^{o\alpha'\alpha}_{k'k} \; \delta_{kk'}$$

B. 2. 2.) Structure de bandes des métaux ferromagnétiques et extension du modèle de Mueller.

La détermination du potentiel d'échange des métaux de transition ferromagnétiques à partir de considérations théoriques en construisant un potentiel à un électron est très difficile. L'échange non local et l'opérateur de corrélation sont usuellement remplacés par un potentiel d'échange effectif local $V_{ex}(r)$ choisi de telle sorte qu'il soit proportionnel au potentiel d'échange

d'un gaz d'électrons libres ayant une densité égale à la densité de charge $\rho(r)$ dans le cristal (Slater 1951). Dans les métaux ferromagnétiques le potentiel d'échange (Slater 1968) est donné par (en unités atomiques de Hartree) :

$$\bar{V}^{\sigma}_{ex}(r) = -3\lambda\left[\frac{3}{4\pi}\ \rho^{\sigma}(r)\right]^{1/3} \qquad \text{In-17,}$$

où λ est un paramètre ajustable.

En introduisant la densité de charge $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ et la densité de spin $\rho_s = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$, le potentiel d'échange peut se mettre alors sous la forme :

$$\bar{V}^{\sigma}(r) = -3\lambda\left[\frac{3}{8\pi}\ (\rho \pm \rho_s)\right]^{1/3} \qquad \text{In-18.}$$

Quand $\rho(r)$ varie rapidement, ce qui est le cas pour les électrons d dans les métaux de transition, l'erreur faite en utilisant cette approximation est difficile à estimer; en effet, pour un cristal donné, il n'existe pas de potentiel local rendant compte de la surface de Fermi observée (en particulier le décalage des bandes de spin opposé semble trop grand).

Dans la pratique on se contente d'estimer les termes d'échange dans l'approximation du champ moléculaire. Les éléments de matrice du potentiel d'échange sont supposés indépendants de k et diagonaux dans la base $\{\alpha k\}$ choisie; ils prennent deux valeurs ΔE_d et ΔE_s et sont inclus respectivement dans la partie d et la partie O.P.W. de l'hamiltonien (Zornberg 1970).

Zornberg a étendu le schéma d'interpolation de Mueller afin d'y inclure à la fois, les effets du couplage spin-orbite (dans la bande d uniquement) et les effets d'échange magnétique. Ce calcul est un essai pour construire une structure de bandes ferromagnétiques du nickel compatible à la fois avec des informations expérimentales et représentant qualitativement les résultats d'un calcul 'ab initio'. Les effets d'échange et de spin-orbite sont alors représentés par trois paramètres additionnels ΔE_d, ΔE_s et le paramètre de couplage spin-orbite ζ . Un déterminant séculaire complexe 18x18 doit alors être diagonalisé afin d'obtenir les valeurs et les vecteurs propres. En n'incluant des éléments de matrice de H spin-orbite, que ceux entre fonction d où la dégénèrescence est importante, il est possible d'utiliser tels quels les résultats de Friedel et al. (1964), Abate et Asdente (1965). Dans le cas où le spin-orbite n'est pas pris en compte, l'énergie

d'échange peut être incluse séparément dans les bandes de spin ↑ et ↓.

Un des avantages du schéma d'interpolation est que le calcul est rapide, permettant un large échantillonage de points dans la zône de Brillouin, en un temps raisonnable, pour déterminer la densité d'états. Un autre avantage est que les insuffisances dans le potentiel utilisé pour les calculs de premiers principes peuvent être compensés par un ajustement des paramétres afin d'obtenir un accord avec l'expérience.

C.) Structure électronique des alliages de transition.

Par suite de la forte densité d'états d au niveau de Fermi, la charge d'écran résulte principalement des électrons d; une première approximation consistera donc à étudier la charge d'écran dans des bandes étroites calculées dans l'approximation des liaisons fortes (C. 1). Cependant, pour les alliages présentant des états liés virtuels, l'hybridation sd est essentielle pour décrire la largeur de ces états (C. 2).

C. 1.) Application du modèle de Koster-Slater aux bandes étroites.

Nous décrivons l'extension du modèle de Koster-Slater au cas où la structure de bandes est construite dans l'approximation des liaisons fortesà partir de cinq orbitales atomique d (C. 1. 1). Nous résumons ensuite deux applications qui ont été faites dans les alliages dilués de métaux de transition ferromagnétiques (C. 1. 2).

C. 1. 1.) Diffusion des électrons d par un potentiel d'impureté.

Les fonctions du métal pur sont des fonctions de Bloch construites à partir de cinq orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$:

$$\phi^{\sigma}_{mk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\lambda} a^{\sigma}_{mi}(k)\, e^{ik\lambda}\, |i\lambda\rangle \qquad \text{In-19}$$

où $|i\lambda\rangle$ est l'orbitale atomique centrée au site λ.

La fonction de Bloch de l'alliage s'écrit :

$$\psi^{\sigma}_{mk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\lambda} A^{\sigma}_{i}(m,k,\lambda)\, |i\lambda\rangle \qquad \text{In-20}$$

Dans le formalisme de la diffusion, $\psi^{\sigma}_{mk}(r)$ se déduit de

$\phi_{mk}(r)$ par la relation :

$$\psi^{\sigma}_{mk}(r) = \phi^{\sigma}_{mk}(r) + G^{o}V^{\sigma}\psi^{\sigma}_{mk}(r) \qquad \text{In-21}$$

où V^{σ} est le potentiel d'impureté et $G^{o}=(E-H_{o})^{-1}$.

$A_i(m,k,\lambda)$ est solution des equations intégro-différentielles couplées suivantes :

$$A_i(m,k,\lambda) = a_{m\ell}(k)\, e^{ik\lambda} + \sum_{\substack{ij \\ \nu\mu}} G^{o}_{i\ell}(E,\lambda-\mu) \langle i\nu|V^{\sigma}|j\mu\rangle A_j(m,k,\mu) \qquad \text{In-2}$$

Les fonctions $G^{o}_{i\ell}$ sont les fonctions de Green du métal pur définis par :

$$G^{o}_{i\ell}(E,\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{n,k} \frac{a^{*}_{ni}(k)a_{n\ell}(k)e^{ik\lambda}}{E-E_n(k)+is} \qquad \text{In-23}$$

où la somme est faite sur la première zône de Brillouin.

La variation du nombre d'électrons sur le site λ, $\delta n(\lambda)$ est donnée par :

$$\delta n(\lambda) = \sum_{\ell=1}^{5} \sum_{\substack{m,k \\ \text{occupés}}} \left[|A_{\ell}(m,k,\lambda)|^2 - |a_{m\ell}(k)|^2 \right] \qquad \text{In-24}$$

Dans le cas d'alliages dilués, le potentiel perturbateur doit satisfaire une règle de self-consistence exprimant le fait qu'à grande distance de l'impureté l'écran électrostatique est total. Z étant la différence de valence entre l'impureté et la matrice, on doit avoir (Friedel 1958, Gautier et Lenglart 1965) :

$$Z = \sum_{\sigma} Z^{\sigma}(E_F) \text{ avec } Z^{\sigma}(E_F) = \frac{1}{\pi} \sum_{\Gamma} p_{\Gamma}\, \delta^{\sigma}(E,\Gamma) \qquad \text{In-25}$$

où $\delta^{\sigma}(E,\Gamma)$ est le déphasage associé à la représentation p_{Γ} du groupe ponctuel du cristal. L'application au cas d'un potentiel localisé dans les bandes d d'un métal de transition à symétrie cubique montre qu'il n'existe dans ce cas (Gautier et Lenglart 1965) que deux éléments de matrice du potentiel perturbateur V_p (par direction de spin σ) qui sont différents de zéro :

$$V^{\sigma}(\Gamma_i) = \langle i\sigma|V_p|i\sigma\rangle \qquad \text{In-26}$$

Les orbitales atomiques $|i\sigma\rangle$ forment la base d'une représentation irréductible du groupe ponctuel $\Gamma_i(\Gamma_{12}, \Gamma'_{25})$ et l'on a :

$$\delta^{\sigma}(E,\Gamma_i) = \text{arctg}\ \frac{-\pi V^{\sigma}(\Gamma_i) n^{\sigma}(E,\Gamma_i)}{1-V^{\sigma}(\Gamma_i)F^{\sigma}(E,\Gamma_i)} \qquad \text{In-27}$$

où $n^{\sigma}(E,\Gamma_i)$ est la densité d'occupation d'une des orbitales $|i\sigma\rangle$ de la base, par unité d'énergie et par atome :

$$n^{\sigma}(E,\Gamma_i) = \langle i\sigma|\delta(E-H_o)|i\sigma\rangle \ ; \qquad \text{In-28}$$

$F(E,\Gamma_i)$ est défini comme la transformée de Hilbert de $n(E,\Gamma_i)$:

$$F(E,\Gamma_i) = p\int \frac{n(E',\Gamma_i)}{E-E'}\, dE' \qquad \text{In-29}$$

(p est la partie principale de Cauchy)

En général, la différence entre $V(\Gamma_{12})$ et $V(\Gamma'_{25})$ est négligée.

Dans le cas d'impuretés dissoutes dans un métal de transition ferromagnétique, l'élément de matrice du potentiel perturbateur sur le site λ vérifie la condition d'échange :

$$V^{\uparrow}(\lambda) + J\delta n^{\uparrow}(\lambda) = V^{\downarrow}(\lambda) + J\delta n^{\downarrow}(\lambda) \qquad \text{In-30}$$

où $\delta n^{\sigma}(\lambda)$ est la variation du nombre d'électrons de spin σ sur le site λ et J est une intégrale d'échange intraatomique qui dépend (en principe) du site considéré.

C. 1. 2.) Structure électronique des alliages de première série de transition dans une matrice ferromagnétique.

Nous présentons d'abord un modèle où la structure de bandes est très simplifiée et le potentiel d'impureté localisé (C1-2a) puis une extension à une structure de bandes d réaliste et un potentiel étendu (C1-2b).

C. 1. 2.a) Modèle de Campbell Gomés (1967).

La structure de bandes du métal pur a été choisie aussi simple que possible; elle comprend, pour un spin σ, cinq bandes $d\sigma$ équivalentes et indépendantes (densité d'états paraboliques); les deux sous-bandes $d\uparrow$ et $d\downarrow$ sont décalées d'une quantité constante. Le potentiel d'impureté est supposé localisé et les effets du champ cristallin sont négligés :

$V^{\sigma}(\Gamma_{12}) = V^{\sigma}(\Gamma'_{25}) = V^{\sigma}$. Les deux paramétres V^{σ} sont déterminés :

1) par la règle de somme de Friedel qui se met sous la forme simple :

$$Z = Z^{\uparrow}(E_F) + Z^{\downarrow}(E_F)$$

$$\text{où } Z^{\sigma}(E_F) = \frac{5}{\pi} \text{ arctg } \frac{-\pi V^{\sigma} n^{\sigma}(E_F)}{1-V^{\sigma}F^{\sigma}(E_F)} \qquad \text{In-31}$$

2) par la relation :

$$V^{\uparrow}-V^{\downarrow} = -J(\delta n^{\uparrow}-\delta n^{\downarrow}) \qquad \text{In-32}$$

où J est l'intégrale d'échange effective de la matrice. Campbell et Gomés ont appliqué leur schéma aux alliages de première série de transition dans une matrice de transition ferromagnétique fort (Ni,Co) où faible (Fe). Nous discutons qualitativement les formules In-31 et In-32 dans le cas d'alliages de nickel avant de présenter les résultats obtenus.

Le niveau de Fermi E_F étant situé au dessus de la bande $\uparrow$, le nombre d'états déplacés dans la bande de spin $\uparrow$, $Z^{\uparrow}(E_F)$ ne peut prendre que deux valeurs suivant que le potentiel $V^{\uparrow}$ est plus petit où plus grand qu'un potentiel $V^{\uparrow}_{crit}$ défini par $1-V^{\uparrow}_{crit} F^{\uparrow}(E_F) = 0$. L'état lié, s'il existe, sera :

1) plein si $V^{\uparrow}<V^{\uparrow}_{crit}$ et $Z^{\uparrow}(E_F)=0$,

2) vide si $V^{\uparrow}>V^{\uparrow}_{crit}$ et $Z^{\uparrow}(E_F) = -5$.

La charge maximum $Z_m(Z_m>0)$ que peut repousser la bande $\downarrow$ est donnée pour un potentiel $V^{\downarrow}$ infiniement répulsif :

$$Z_m = \frac{5}{\pi} \text{ arctg } \frac{\pi n_{\downarrow}(E_F)}{F^{\downarrow}(E_F)} \ , \qquad \text{In-33}$$

Dans le cas où $|Z|<Zm$ $(Z<0)$, l'écran est réalisé entièrement dans la bande $\downarrow$ et les solutions acceptables sont à rechercher dans les intervalles $V^{\uparrow}<V^{\uparrow}_{crit}$ et $0<V_{\downarrow}<+\infty$. Par contre, si $|Z|>Zm$ $(Z<0)$, il est impossible d'écranter la charge sans extraire un état lié au dessus du niveau de Fermi. La solution est alors à rechercher dans le domaine $V^{\uparrow}>V^{\uparrow}_{crit}$.

Les résultats obtenus, pour les alliages de nickel avec la première série de transition, montrent que le potentiel d'impureté $V_p(r)$ associé au chrome et au vanadium est suffisant pour repousser un état lié au dessus du niveau de Fermi. On obtient alors un moment magnétique opposé à celui de la matrice, en accord avec les

résultats d'aimantation.

C. 1. 2.b) Modèle de Hayakawa (1967).

La structure de bandes du métal pur est déterminée à partir du schéma d'interpolation de Wakoh Yamashita (1964) où la bande d est décrite en liaisons fortes suivant Slater-Koster (1954) et la bande s-p est représentée par deux ondes planes. Les paramètres du calcul sont obtenus en ajustant à un résultat K.K.R. En fait l'hybridation s-d est négligée et la bande 3d est déduite par le schéma d'interpolation dans lequel les fonctions de base sont des fonctions de Bloch construites à partir des cinq orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ (cf. In-19).

La résolution des équations In-19-24 nécessite l'introduction d'un certain nombre d'approximations sur les éléments de matrice du potentiel d'impureté $V^{\sigma}(r)$:

i) le potentiel V^{σ} est localisé sur le site de l'impureté et ses plus proches voisins,

ii) le potentiel d'impureté est à symétrie sphèrique au site de l'impureté 0 ainsi que sur les sites des proches voisins 1,

iii) il n'est pas tenu compte des éléments de matrice de transfert entre le site de l'impureté et ses proches voisins ($\langle 0|V|\lambda\rangle = 0$ pour $\lambda \neq 0$).

Nous obtenons ainsi pour chaque direction de spin :

$$\langle i\nu|V^{\sigma}|j\mu\rangle = \begin{cases} V^{\sigma}(0)\ \delta_{ij}\ \delta_{\mu\nu}\ \delta_{\mu 0} \\ V^{\sigma}(1)\ \delta_{ij}\ \delta_{\mu\nu}\ \delta_{\mu 1} \end{cases} \qquad \text{In-34}$$

Ces éléments de matrice ne sont pas déterminés par la règle d'écran mais sont reliés de façon self-consistente à la variation du nombre d'électrons $\delta n(\lambda)$.

Le potentiel d'impureté $V_{\sigma}(r)$ est construit à partir des configurations atomiques $3d^{9+Z}4s^{p}$ et $3d^{9+(Z-1)}4s$. Soient V_1 et V_2 les éléments de matrice du potentiel d'impureté entre orbitales d du nickel et relatifs aux deux configurations précédentes, $V^{\sigma}(0)$ est alors donné par :

$$\begin{aligned} & V^{\sigma}(0) = a\ V_1 + b\ V_2 - J\ \delta n^{\sigma}(0) \\ & a+b = 1 \\ & Za + (Z-1)b = \delta n^{\uparrow}(0) + \delta n^{\downarrow}(0) \end{aligned} \qquad \text{In-35}$$

L'élément de matrice $V^{\sigma}(1)$ est déterminé dans l'approximation de la charge ponctuelle :

$$V^{\sigma}(1) = \frac{1}{R}\ (-Z+\delta n^{\uparrow}(0)+\delta n^{\downarrow}(0)) + \frac{4}{R}\ (\delta n^{\uparrow}(1)+\delta n^{\downarrow}(1))$$

$$+ U\ (\delta n^{\uparrow}(1)+\delta n^{\downarrow}(1)) - J\ \delta n^{\sigma}(1)\ , \qquad \text{In-36}$$

où R est la distance interatomique. Les deux premiers termes résultent du fait que la neutralité n'est pas obtenue sur le site de l'impureté et sur ses plus proches voisins. Les deux derniers termes sont les termes de Coulomb et d'échange résultant de la perturbation des energies électron-électron dans une approximation de Hartree-Fock.

C. 2.) Effet de l'hybridation s-d sur la structure électronique des alliages (Riedinger 1971).

La structure de bandes du métal pur est supposée déterminée dans une base composée d'ondes planes orthogonalisées (bandes s-p), hybridées avec des bandes d traitées en liaisons fortes. Suivant la méthode habituelle, nous pouvons résoudre le problème de l'impureté à partir des états non perturbés (métal pur) à l'aide de la théorie de la diffusion. En ne faisant aucune approximation sur la localisation du potentiel d'impureté mais en négligeant les déphasages s-p (où en les traitant en perturbation au 1er ordre) Riedinger (1971) a obtenu une formulation exacte pour la fonction de Green de l'alliage et pour la charge déplacée. Les déphasages s-p ne sont pas fondamentaux dans le cas d'un état résonnant (Harris 1970, Riedinger 1970).

Les éléments de matrice du potentiel d'impureté sont écrits sous la forme suivante :

$$V^{m'm}_{k'k} = \langle m'k'|V|mk\rangle$$

$$= N^{-1} \sum_{\mu\mu'} \langle m'\mu''|V|m\mu\rangle\ e^{i(k\mu-k'\mu')}$$

pour les fonctions d ; In-37

$$V^{Q\ m}_{q\ k} = \langle Qq|V|mk\rangle = N^{-1} \sum_{\mu} v^{Qm}_{q\mu}\ e^{ik\mu}$$

avec $v^{Qm}_{q\mu} = N^{1/2} \langle Qq|V|m\mu\rangle$

pour les termes s-d ;

V^{Qk}_{qk} pour les termes s-s.

En utilisant le formalisme de la diffusion et en négligeant

les éléments de matrice entre fonctions s la charge déplacée Z(E) peut s'exprimer dans la base des orbitales atomiques par :

$$Z(E) = + \frac{1}{\pi} \arg \det \left((1-L)(1-L^{+})-(1-L)G^{o}(1-L)^{-1}(V+M)\right)$$

où L, L^{+}, G^{o}, M sont défini par :

$$L^{m'm}_{\mu'\mu} = \frac{1}{N} \sum_{Qq} v^{m'Q}_{\mu'q} \; G^{oQm}(q) \; e^{-iq\mu}$$

$$L^{+\,m'm}_{\mu'\mu} = \frac{1}{N} \sum_{Qq} e^{iq'\mu} \; G^{om'Q}(q) \; v^{Qm}_{q\mu} \qquad \text{In-38}$$

$$M^{m'm}_{\mu'\mu} = \frac{1}{N} \sum_{KQq} v^{m'Q}_{\mu'q} \; G^{oQK}(q) \; v^{Km}_{q\mu}$$

$$G^{o\;m'm}_{\mu'\mu} = \frac{1}{N} \sum_{q} G^{o\;m'm}(q) \; e^{iq(\mu'-\mu)}$$

La variation de densité d'états $\delta n(E)$ est obtenue à partir de Z(E) par une simple dérivation :

$$\delta n(E) = - \frac{d}{dE} \; Z(E) \qquad \text{In-39}$$

Dans le cas où le potentiel d'impureté à symétrie sphérique est localisé sur sa propre cellule, et quand les orbitales atomiques ne se recouvrent pas, on a les importantes simplifications suivantes:

1) des éléments de matrice de L, L^{+}, G^{o}, M, V dans la base $|m\lambda>$ seuls les termes avec $\mu=\mu'=0$ subsistent,

2) par un argument de théorie des groupes tous les éléments de matrice L, L^{+}, G^{o}, M sont diagonaux :

$$G^{o\;mm'}(E) = G^{o}(E,\Gamma_{m})\delta_{mm'} \qquad \Gamma_{m}=\Gamma'_{25} \text{ ou } \Gamma_{12}$$

Des résultats similaires sont obtenus pour M, L et L^{+}.

La charge déplacée, pour un spin donné, peut alors s'écrire :

$$Z(E) = 3\; Z(E,\Gamma'_{25}) + 2\; Z(E,\Gamma_{12})$$

avec $Z(E,\Gamma) = \frac{1}{\pi} \arg D(E,\Gamma)$

$$D(E,\Gamma) = \left[1-L(E,\Gamma)\right]\left[1-L^{+}(E,\Gamma)\right] - G^{o}(E,\Gamma)\left[V(\Gamma)+M(E,\Gamma)\right]$$

La charge totale d sur le site de l'impureté s'écrit :

$$n_d(0) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\Gamma_m} \mathrm{Im} \int^{E_F} dE \; \frac{G^{odd}(E,\Gamma_m)}{D(E,\Gamma_m)} \qquad \text{In-41}$$

En se limitant à un potentiel de symétrie sphérique et localisé sur le site de l'impureté, Riedinger a obtenu dans le cas du Cu Ni des résultats similaires à ceux de Harris (1970) déterminés par la méthode K.K.R. de Beeby (1967).

D.) Calculs 'ab initio' de structure électronique des métaux et alliages de transition.

Nous discutons ici la justification formelle du schéma d'hybridation s-d décrit précédemment et relatif, soit à une matrice pure (Mueller-Zornberg) soit à un alliage dilué (Riedinger). Nous présentons les résultats de calculs qui montrent que la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages dilués peut être obtenue par la théorie de la diffusion exprimée dans une représentation mixte de liaisons fortes et d'ondes presque libres.

Une description simple (Harrison 1969) de la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ du métal pur est obtenue par combinaison linéaire de fonction localisées $|di\rangle$ du type orbitales atomiques centrées sur chaque noyau et de fonctions $|\Psi_o\rangle$ analogues aux fonctions s-p des métaux normaux :

$$|\Psi\rangle = |\Psi_o\rangle + \sum_i \chi_{di} \, |di\rangle \quad , \qquad \text{In-42}$$

$|\Psi_o\rangle$ est une combinaison linéaire de la pseudo fonction $|\phi\rangle$ et des orbitales de coeur $|ci\rangle$:

$$|\Psi_o\rangle = |\phi\rangle - \sum_{ci} |ci\rangle\langle ci|\phi\rangle \qquad \text{In-43}$$

Il faut utiliser pour la description de $|\Psi\rangle$ un ensemble surcomplet de fonctions $|\alpha\rangle$ formé de :

1) ondes planes $|k\rangle$ (la pseudo fonction $|\phi\rangle$ est dévelloppée dans cette base complète)

2) états de coeurs $|ci\rangle$ où l'approximation des coeurs ioniques petits est valable

3) états d dont les énergies sont dégénérées avec les états de conduction. Les états d ne sont pas des états propres de l'hamiltonien du cristal parfait et il est alors nécessaire d'étendre

la méthode classique du pseudopotentiel. Une telle approche a été proposée par Anderson et MacMillan (1967) pour l'étude d'impuretés de transition dans un métal normal. Harrison (1969) a étendu la méthode du pseudopotentiel de Phillips Kleinmann (1959) à l'étude des métaux purs des séries de transition. Kanamori et al. (1969, 1970) ont généralisé le travail d'Anderson et MacMillan (1967) au calcul de densité d'états des métaux purs et alliages. Ils utilisent la même base surcomplète $|\alpha\rangle$ et introduisent un pseudo greenian G^k (défini dans l'espace surcomplet $\mathcal{H}$) dont la trace est égal à la trace du greenian réel $(E-H_o)^{-1}$ dans un espace complet sous-tendant l'espace de Hilbert $\mathcal{H}_1$; il est alors possible de déterminer la densité d'états à partir du pseudogreenian G^k comme si la base $|\alpha\rangle$ était complète. Ces auteurs montrent que le schéma d'interpolation de Hubbard (1969) est un cas particulier du pseudohamiltonien généralisé dans la mesure où le potentiel de réseau est mis sous la forme 'muffin tin'. Ils développent également un schéma approximatif pour la densité d'états des alliages dilués et appliquent leur modèle à l'étude de l'écran dans NiAl (Terakura et Kanamori 1971). En fait, ce modèle n'est pas dans la ligne générale exposée jusqu'ici car les fonctions d'onde d utilisées dans le calcul numérique s'annulent au bord du muffin-tin; la largeur de la bande d est alors donnée par un processus de renormalisation par les ondes planes de haute énergie suivant une méthode proposée par Heine (1967).

Gautier (1971) généralise le théorème de Austin Heine Sham (1962) au cas où il est tenu compte des orbitales d. Il retrouve le pseudohamiltonien de Kanamori et al. (1969,1970) mais relie directement la pseudofonction $|\phi\rangle$ aux fonctions propres $|\Psi\rangle$. Alors, on peut généraliser les équations de diffusion dans cet espace surcomplet et remarquer que la fonction d'onde perturbée peut être calculée comme si la base $|\alpha\rangle$ était complète. En fait ce calcul d'impuretés est totalement identique à la formulation de Riedinger (1971) à condition d'avoir une représentation identique pour le métal pur.

E.) Plan de ce travail.

E. 1.) Le chapitre I présente les résultats d'un calcul de structure de bandes par la méthode du pseudopotentiel généralisé de Gautier (1971). Ce schéma utilise la description bien connue en ondes d fortement liées s'hybridant avec des ondes s-p quasi libres. Les fonctions d'onde qui sous tendent le bloc d-d sont

choisies du type orbitales atomiques et sont décrites dans une approximation de liaisons fortes ce qui permet d'obtenir le bon ordre de grandeur pour la largeur de la bande 'd' avant hybridation. En supposant que les orbitales atomiques de coeur sont de bonnes fonctions propres du cristal, on obtient un déterminant analogue à celui de Mueller; il faut néanmoins noter que la fonction d'onde obtenue diffère en ce sens qu'elle est orthogonalisée aux états de coeur. Contrairement aux schémas d'interpolation de Mueller Zornberg qui ne donnent que les énergies, notre calcul donne les énergies propres aussi bien que les vecteurs propres et relie les paramètres qui apparaissent dans le schéma d'interpolation au potentiel de réseau et aux fonctions d'ondes d d'essai.

E. 2.) Dans la chapitre II, nous avons étudié la perturbation de la répartition électronique, et du spectre d'énergie électronique, d'une matrice de transition par des défauts ponctuels isolés ou en interaction. La structure de bandes d est construite en liaisons fortes à partir des cinq orbitales atomiques d (Fletcher 1952) et il n'est pas tenu compte de l'effet de la bande s. Afin d'avoir une bande d complète il faut introduire le spin, c'est ainsi que dans les métaux ferromagnétiques pour avoir la bande de spin ↑ nous avons décalé la bande de spin ↓ d'une quantité ΔE_d reliée au nombre de trous dans la bande ↓ afin d'avoir le bon nombre de magnétons de Bohr. Nous supposons dans tout ce chapitre que le potentiel est à symétrie sphérique et non nécessairement localisé. La règle d'écran de Friedel est déterminée à partir de la formulation des déphasages pour un potentiel étendu de Lifshitz (1964). Nous avons étudié les problèmes suivants :

a) structure électronique des alliages à base de nickel - effet de période

b) énergie d'interaction de deux impuretés

c) énergie de formation d'une lacune

d) énergie d'interaction lacune impureté

Nous avons résolu le problème de l'impureté de substitution dans une matrice de nickel en suivant le schéma proposé par Hayakawa. En fait, l'élément de matrice $V^{\sigma}(0)$ a été obtenu ici en tenant compte explicitement de la différence de stabilité et d'extension des couches d dans les métaux de transition. L'élément de matrice $V^{\sigma}(1)$ localisé sur le site des premiers voisins est traité en perturbation et est déterminé en écrivant que la règle de Friedel est satisfaite. A l'aide de ces approximations, nous avons pu mettre en évidence l'absence de trous au niveau de l'impureté

dans l'alliage NiCu ainsi que la possibilité d'avoir des états liés pour des impuretés présentant des différences de charge matrice-impureté Z plus petit dans la troisième série de transition que dans la première.

L'énergie d'interaction, entre deux impuretés de transition, provenant du réarrangement électronique dans les bandes d a été calculéeen étendant un modèle simple proposé par Natta et Toulouse (1967). Le potentiel de chaque impureté a été supposé localisé sur le site de la perturbation et l'expression des déphasages a été considérablement simplifiée par les symétries des fonctions de Green. Nous avons uniquement déterminé l'énergie d'interaction pour des impuretés plus proches voisines; nous avons ainsi obtenu un bon ordre de grandeur dans le cas du NiFe et montré que la variation du nombre d'électrons dûe à l'effet de paires restait petit tant qu'il n'y avait pas d'état lié extrait de la bande d↑.

L'énergie de formation d'une monolacune a été déterminée suivant Lannoo et Allan (1971) dans un modèle où il n'est pas tenu compte de la relaxation. La lacune est déterminée par un potentiel infiniment répulsif sur son site ainsi que par des potentiels traités en perturbation au premier ordre sur ses voisins, de telle sorte que la règle d'écran soit vérifiée.

Finalement, nous calculons l'énergie d'interaction lacune-impureté en nous servant, pour décrire la lacune, de la formulation précédente. Nous sommes essentiellement ramenés au cas de l'interaction impureté-impureté si ce n'est que le potentiel d'un des défauts n'est plus localisé. Les résultats ainsi obtenus sont exacts dans la mesure où il n'existe pas d'état lié virtuel; il est clair que celui-ci est mal traité quand l'hybridation s-d n'est pas prise en compte. Ce dernier point sera explicité dans le chapitre 3.

E.3.)Dans le chapitre III, nous déterminons l'influence de l'hybridation s-d sur la structure électronique des impuretés de transition dans une matrice de transition ferromagnétique, et plus précisément, dans la limite des états résonants où le déphasage d est prépondérant. Nous avons étendu les résultats de Riedinger (1971) au cas des alliages ferromagnétiques en faisant pour le potentiel d'impureté localisé, à symétrie sphérique, les approximations supplémentaires suivantes :

i) les éléments de matrice entre orbitales d et O.P.W. sont indépendantes du spin

ii) le potentiel est construit par combinaison linéaire de

configurations atomiques (Hayakawa 1967) et les éléments de matrice entre orbitales d vérifient la condition d'échange :

$$V^{\uparrow}_{dd} - V^{\downarrow}_{dd} = -J\ \delta m^{d}$$

où δm^{d} est la variation du moment magnétique d introduit par l'impureté et J le paramètre d'échange du métal pur.

Nous avons appliqué ce modèle au cas de l'alliage NiCr en utilisant un potentiel d'impureté localisé et le schéma d'interpolation de Zornberg (1970). Nous avons montré, en particulier, que l'approximation lorentzienne pour les états liés virtuels n'était pas précisément valable quand ceux-ci étaient extraits au voisinage du sommet de la bande d. Nous avons aussi trouvé la bonne variation du moment magnétique ainsi qu'une forte augmentation de la chaleur spécifique électronique.

Il nous faut néanmoins remarquer que l'approximation du potentiel localisé ne permet pas de retrouver la bonne polarisation locale; la variation du moment magnétique au niveau de l'impureté est ainsi trouvée beaucoup plus grande que dans les expériences de diffusion de neutrons (Collins et Low 1965) • Un point essentiel à noter est que le terme d'hybridation du potentiel d'impureté $V_{sd}(k)$, a une influence mineure sur la structure électronique des états résonnants; nous avons ainsi confirmé le fait (Riedinger 1971), Parlebas 1972) qu'on pouvait expliquer certaines propriétés physiques (variation de moment magnétique, interaction impuretés) sans tenir compte du terme $V_{sd}(k)$. C'est Kanamori (1965) qui le premier nota l'importance de l'hybridation s-d dans la matrice, sur la structure électronique de l'état résonnant.

E.4.) Dans le chapitre 4 nous étudions l'influence du couplage spin-orbite sur les propriétés électroniques des alliages dilués de métaux de transition et,plus particulièrement, la détermination du facteur g et de l'anisotropie de résistivité. L'effet du couplage spin-orbite sur les impuretés de métaux de transition dans une matrice de cuivre a été calculé par Yafet (1968, 1971) à partir d'un hamiltonien d'Anderson traité dans l'approximation de Hartree-Fock. La difficulté essentielle de ce modèle réside dans le fait que l'hamiltonien d'Anderson doit nécessairement satisfaire l'invariance rotationelle dans le cas où il existe un terme de spin-orbite. Nous définissons un hamiltonien "phénoménologique" qui tient compte du couplage spin-orbite dans l'approximation de Hartree-Fock -mais en dehors d'une méthode de perturbation-. En tenant compte de la structure de bandes du métal pur,

nous déterminons, dans la limite du potentiel localisé, les équations intégro différentielles que doivent satisfaire les éléments de matrice du potentiel d'impureté. Le problème de l'invariance rotationelle de l'hamiltonien a pu être satisfait dans le cas d'une matrice paramagnétique. Nous avons déterminé le facteur g au niveau de l'impureté pour des alliages de troisième série de transition dans le nickel ferromagnétique et montré, en particulier, que le facteur g local diminuait quand $|Z|$ augmentait ($Z<o$).

Nous avons trouvé que l'influence du couplage spin-orbite sur la structure électronique des états résonants était faible. Par raison de simplicité nous n'avons pas tenu compte -dans le calcul numérique- du couplage spin-orbite dans la matrice. Néanmoins, il nous faudra en tenir compte dans la détermination de l'anisotropie de résistivité.

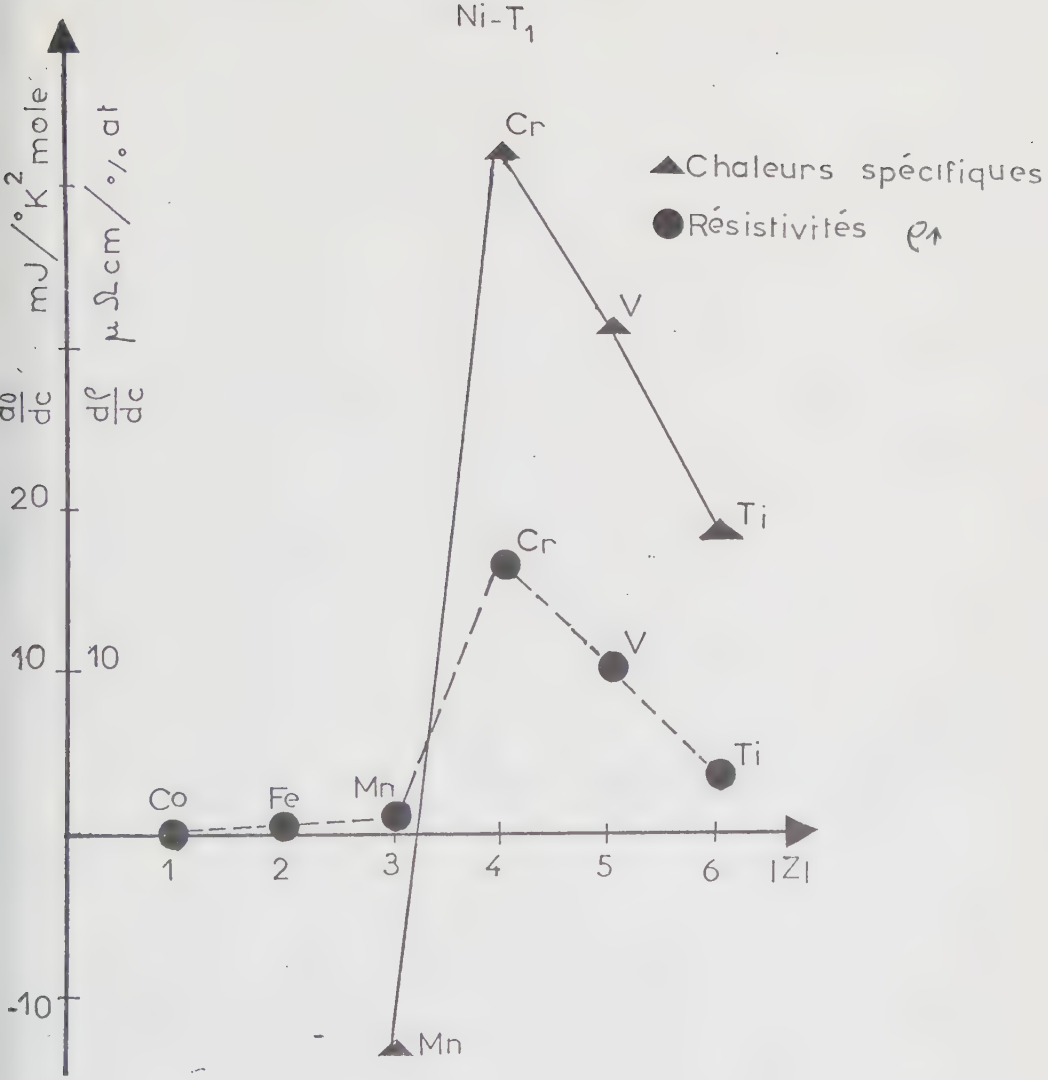


Fig. In-1

Résistivités ρt (Durand 1970) et chaleurs spécifiques (Caplain 1972) des alliages dilués de nickel avec des éléments de première série de transition.

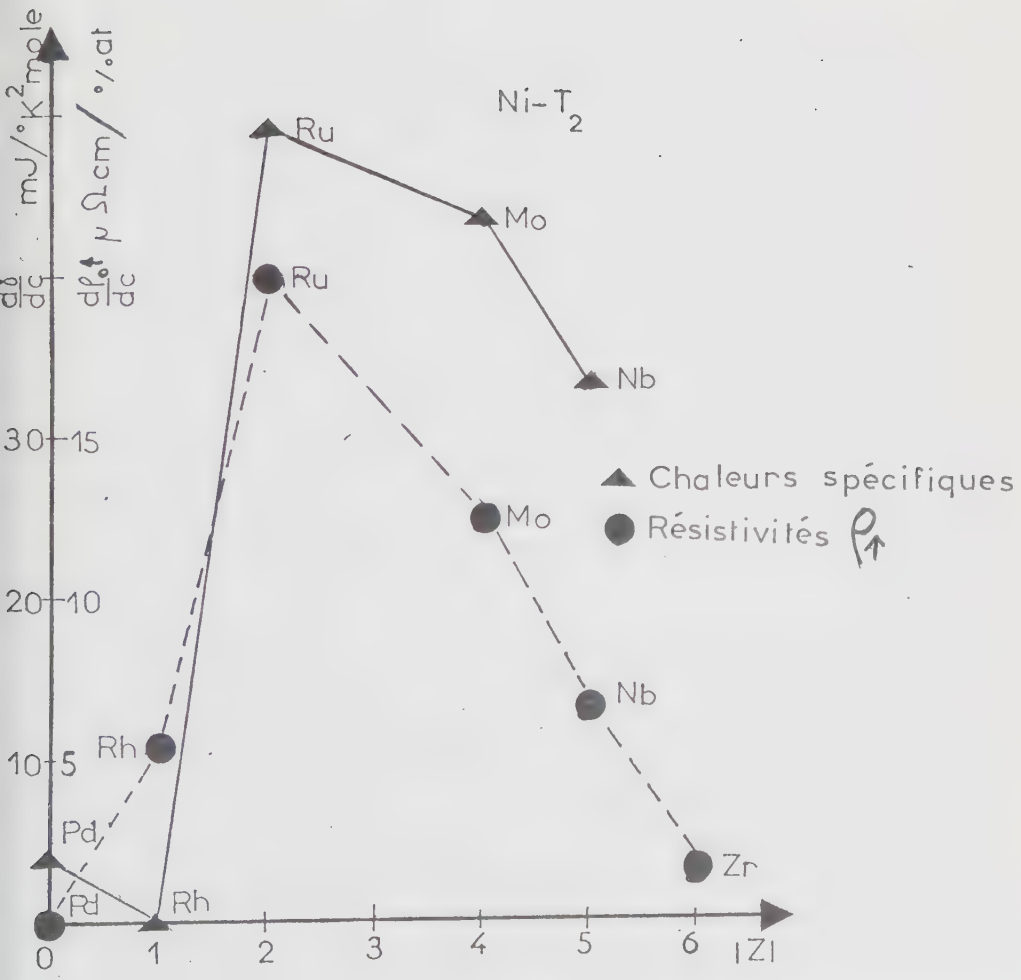


Fig. In-1

Résistivités ρ↑ (Durand 1970) et chaleurs spécifiques (Caplain 1972) des alliages dilués de nickel avec des éléments de deuxième série de transition.

CHAPITRE I

STRUCTURE DE BANDES DU NICKEL PAR LA METHODE DU PSEUDO-POTENTIEL GENERALISE

On peut séparer les méthodes de calcul de structure de bandes de métaux de transition en deux types selon qu'elles utilisent l'approximation "muffin-tin" pour le potentiel de réseau où qu'elles ne l'utilisent pas. Ces dernières sont en général des méthodes variationelles utilisant des bandes d traitées en liaisons fortes et hybridées avec des ondes planes orthogonalisées aux états de coeur (Yasui et al. 1970, Duff et Das 1971).

Ce schéma peut être justifié (Kanamori et al. 1969, 1970, Gautier 1971) par la formulation du pseudopotentiel généralisé à condition de prendre des ondes planes orthogonalisées à la fois aux états de coeur et aux états d. Nous avons déterminé la structure de bandes du nickel par cette dernière méthode dans le but d'obtenir des fonctions d'onde exactes pour le métal pur. Celles-ci sont utiles pour le calcul des états d'impureté ; en effet, les équations de la diffusion s'expriment aisément dans le modèle d'hybridation s-d (Riedinger 1971, Gautier 1971, Demangeat et al. 1972). De plus, il est plus facile d'utiliser ici des potentiels non localisés et de satisfaire la règle d'écran de Friedel, que dans une méthode de diffusion multiple par des potentiels muffin-tin(Beeby 1967, Harris 1970).

Dans le paragraphe 1, nous rappelons la méthode du pseudopotentiel généralisé (Kanamori et al. 1969, 1970 ; Gautier 1971). En supposant que les orbitales atomiques de coeur sont de bonnes fonctions propres du cristal, Gautier a obtenu un déterminant analogue à celui de Mueller. Il faut néanmoins noter que la fonction d'onde obtenue diffère en ce sens qu'elle est orthogonalisée aux états de coeur. En fait, la réduction à un déterminant de type Mueller n'est qu'un cas particulier d'un schéma plus général où l'approximation des coeurs petits pour les orbitales internes n'est pas essentielle.

Dans les paragraphes 2 et 3, nous exprimons les éléments de matrice du déterminant pour les axes de haute symétrie. Pour ce faire, nous utilisons des fonctions de base symétrisées afin de réduire la dimension du déterminant. Le potentiel de réseau est obtenu par sommation de potentiels atomiques à symétrie sphérique ; le potentiel d'échange est du type Slater (1951).

Dans le paragraphe 4, nous calculons explicitement les relations de dispersion pour les directions de haute symétrie et nous obtenons une convergence à moins de 0,01 u.a. (unités atomiques) avec 65 ondes planes. Nous comparons nos résultats avec des calculs antérieurs.

Dans le paragraphe 5 nous essayons de tenir compte de l'arbitraire du pseudo potentiel pour améliorer la convergence tout en nous rappelant que seuls certaines classes de pseudo-potentiels assurent la convergence d'un hamiltonien tronqué. Un simple déplacement des énergies de coeur n'a pas été suffisant pour obtenir avec 4 ondes planes (ou 15) un écart quadratique moyen acceptable. La renormalisation par les ondes planes de haute énergie, qui a été utilisée avec succès par différents auteurs (Hubbard 1969, Kanamori et al 1970, Wakoh 1970), n'a pas pu être appliquée ici par suite de l'importance des termes non diagonaux. Enfin, nous avons essayé de donner une interprétation physique, à partir des premiers principes aux paramètres du schéma d'interpolation de Mueller-Zornberg.

I.1. Structure de bandes du nickel par la méthode du pseudo-potentiel généralisé (Gautier 1971).

Les fonctions d'onde sont construites de la manière suivante

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_i c_i |i\rangle \qquad (1.1)$$

$|\psi\rangle$ est la fonction d'onde vraie, $|\phi\rangle$ la pseudo-fonction associée. Les états $|i\rangle$ représentent les états auxiliaires qui sont traités de manière différente suivant qu'il s'agit (1) d'états de coeur $|c_i\rangle$ où l'approximation des coeurs ioniques est valable, (2) ou d'états d. Les états d ne sont pas en général localisés, la matrice de recouvrement S est différente de l'unité :

$$\langle d_i | d_j \rangle = S_{ij} \neq \delta_{ij} \qquad (1.2)$$

et ces états ne sont pas fonctions propres de l'hamiltonien du cristal.

La fonction d'onde du métal pur peut s'écrire :

$$|\psi\rangle = (1 - \sum_{i,j} |i\rangle\, G^{o}_{ij}\, \langle j|E-H|\,)|\phi\rangle \qquad (1.3)$$

avec $G^{o} = (E-H)^{-1}$

La pseudo-fonction associée $|\phi\rangle$ vérifie :

$$(-\frac{\Delta}{2} + W)|\phi\rangle = E|\phi\rangle \qquad (1.4)$$

où W est le pseudo-potentiel représenté par

$$W = \overline{V} + \sum_{i,j} (E-H)|j\rangle\langle j|A^{-1}|i\rangle\langle Fi|$$

$\langle Fi|$ et la matrice inversible A_{ij} sont totalement arbitraires.

En développant $|\phi\rangle$ dans une base orthonormale complète d'ondesplanes $|g\rangle$:

$$|\phi\rangle = \sum_{g} b_g |g\rangle \qquad (1.5)$$

nous obtenons la relation :

$$\sum_{g'} \{(E-H)_{gg'} - (E-H)_{gj}\, A^{-1}_{ji}\, F_{ig'}\}\, b_{g'} = o \qquad (1.6)$$

qui peut se mettre sous la forme équivalente

$$\begin{vmatrix} (E-H)_{gg'} & (E-H)_{gj} \\ F_{ig'} & A_{ij} \end{vmatrix} \begin{Vmatrix} b_{g'} \\ c_j \end{Vmatrix} = o \qquad (1.7a)$$

$$(1.7b)$$

Le déterminant est transformé afin d'obtenir un modèle N.F.E. - liaisons fortes. Pour ce faire, nous multiplions 1.7b par $S_{gi} = \langle g|i\rangle$ et nous soustrayons de 1.7a :

$$\begin{vmatrix} (E-H)_{gg'} - S_{gi}\, F_{ig'} & (E-H)_{gj} - S_{gi}\, A_{ij} \\ F_{ig'} & A_{ij} \end{vmatrix} \begin{Vmatrix} b_{g'} \\ c_j \end{Vmatrix} = o \qquad (1.8)$$

En choisissant une forme de liaisons fortes pour A :

$$A_{ij} = \langle i|E-H|j\rangle \qquad (1.9)$$

et en prenant

$$F_{di} = (E-H)|di\rangle \qquad (1.10)$$

nous obtenons :

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_g^d|E-H|g'\rangle - S_{gc}\, F_{cg'} & \langle \phi_g^d|E-H|d_j\rangle \\ F_{ig'} & \langle i|E-H)j\rangle \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{g'} \\ c_j \end{vmatrix} = o \qquad (1.11)$$

où

$$|\phi_g^d\rangle = |g\rangle - S_{djg}|d_j\rangle \qquad (1.12)$$

En définissant de nouvelles variables :

$$c'_j = c_j + S_{djg'}\, b_{g'} \qquad (1.13),$$

nous obtenons le système suivant :

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_g^d|E-H|\phi_{g'}^d\rangle - S_{gc}\, F_{cg'} & \langle \phi_g^d|E-H|d_j\rangle \\ c.c & \langle di|E-H|d_j\rangle \end{vmatrix} \begin{vmatrix} b_{g'} \\ c'_j \end{vmatrix} = o \qquad (1.14)$$

avec $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ sauf si i et j sont de symétrie d.

Dans ce schéma les états de coeur sont remplacés par un pseudo-potentiel F_c. Cette technique permet d'améliorer la convergence car ce pseudo-potentiel est arbitraire puisque l'espace de représentation est surcomplet ; les ondes planes constituant à elles seules une base orthonormale complète, de telle sorte que l'addition d'un ensemble de fonctions auxiliaires implique l'existence d'un nombre correspondant de relations linéaires supplémentaires. Le déterminant est alors identiquement nul quel que soit la valeur de E. Cela n'arrive pas en pratique car on ne peut calculer $E_n(k)$ avec un nombre infini d'ondes planes, mais ce peut être la source d'un manque de sensibilité numérique des valeurs propres et une convergence lente quand le nombre d'ondes planes croît (Euvéma et al. 1971). La convergence peut donc être augmentée en choisissant de façon adéquate le pseudo-potentiel

mais il ne faut pas oublier que seules certaines classes de pseudo-potentiels assurent la convergence d'un hamiltonien tronqué. Nous avons choisi le pseudo-potentiel F_c relatif aux coeurs en relation avec un schéma O.P.W. ; nous avons posé $F_c = -H|c\rangle$ (1.15) et nous obtenons ainsi un déterminant hermitique. Il n'est pas évident que nous avons fait là le meilleur choix possible (cf. § 1.5).

Les fonctions $|di\rangle$ sont prises comme sommes de Bloch d'orbitales centrées autour de chaque noyau ; nous les noterons $|dik\rangle$. Il est naturel de choisir pour les orbitales d des orbitales atomiques ; dans ce cas, les fonctions de base se recouvrent et le bloc d-d avant hybridation décrit la bande d dont la largeur est du bon ordre de grandeur.

I.2. Calcul des éléments de matrice du pseudo-hamiltonien

Le potentiel cristallin a été choisi comme une somme de potentiels atomiques $\bar{V}a\,(r-R_\lambda)$ à symétrie sphérique autour de chaque noyau. Les éléments de matrice de l'hamiltonien et les recouvrements sont indépendants de l'énergie, de telle sorte que les énergies propres et vecteurs propres peuvent être déterminés par un procédé de diagonalisation classique. Nous donnons ci-dessous l'expression formelle des termes apparaissant dans (1.14).

Les états $|dik\rangle$ sont des sommes de Bloch construites à partir des orbitales atomiques $|di\lambda\rangle$

$$|dik\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\lambda e^{ik\lambda} \, |di\lambda\rangle \qquad (1.16)$$

où $|di\lambda\rangle$ est l'orbitale atomique centrée en λ.

Nous avons ainsi, pour ϕ_g^d :

$$|\phi_g^d\rangle = |g\rangle - S_{dig} \, |dik\rangle \qquad (1.17)$$

avec $S_{dig} = \langle dik|g\rangle$

$$|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_o}} e^{i(k+K)r}$$

Les calculs étant faits dans les directions de haute symétrie, nous utiliserons des ondes planes symétrisées définies par :

$$|g^S> = \frac{1}{\sqrt{N\Omega_o}} \frac{1}{\sqrt{\sum_\nu |b_{K_\nu}|^2}} \sum_\nu b_{K_\nu} |k+K_\nu> ; \qquad (1.18)$$

l'ensemble des vecteurs K_ν vérifie la condition $|k+K_\nu| = cte$ et les coefficients b_{K_ν} sont des entiers ou 1/2 entiers. Nous poserons $N_o = \frac{1}{\sqrt{\sum_\nu |b_{K_\nu}|^2}}$ et nous omettrons le symbole S (sauf prescription explicite contraire) dans $|g^S>$.

Les orbitales atomiques $|nlm>$ sont définies par

$$|nlm> = \phi nl(r) \; Y_l^m(\hat{r}). \qquad (1.19)$$

L'onde plane e^{ikr} peut être développée en harmoniques sphériques :

$$e^{ikr} = 4\pi \sum_{l=o}^{\infty} \sum_{m=-1}^{+1} i^l \, jl(kr) \; Y_l^m(\hat{k}) \; Y_l^m(\hat{r}) \qquad (1.20)$$

Pour les orbitales s, p, d on passe de la base des harmoniques sphériques à celle des harmoniques cubiques par une transformation unitaire (Lenglart 1963). Les harmoniques cubiques $F_m^l(\hat{r})$ sont définies par :

$$\begin{array}{ll} s & 1/\sqrt{4\pi} \\ p & \sqrt{3/4\pi}\, x \quad \sqrt{3/4\pi}\, y \quad \sqrt{3/4\pi}\, z \\ d & \sqrt{15/4\pi}\, xy \;\; \sqrt{15/4\pi}\, yz \;\; \sqrt{15/4\pi}\, zx \\ & \sqrt{15/16\pi}\, (x^2-y^2) \qquad \sqrt{5/16\pi}\, (3z^2-r^2) \end{array} \qquad (1.21)$$

La transformée des orbitales atomiques S_{dig} et S_{cg} prend alors la forme :

$$B^{nlm}(k) = 4\pi(-i)^l N_o \sum_{K_\nu} b_{K_\nu} A^{nl}(|k+K_\nu|) F_m^l(k+K_\nu)$$

$$A^{nl}(k) = \int jl(kr) r^2 \, dr \, \phi nl(r). \qquad (1.22)$$

Le calcul des transformées de Fourier des orbitales atomiques, pour les fonctions d'onde de Clémenti (1964), est décrit dans l'appendice A.

a. Détermination du terme électron libre $\langle g|H|g'\rangle$

En exprimant le potentiel de réseau en transformées de Fourier :

$$\overline{V}(r) = \sum_K \overline{V}_K e^{iKr} \qquad (1.23),$$

nous obtenons :

$$\langle g|\overline{V}|g'\rangle = N_o N'_o \sum_{K_\rho K_\nu} b_{K_\rho} b_{K_\nu} \overline{V}_{K_\rho - K_\nu} \qquad (1.24)$$

La partie énergie cinétique a une forme beaucoup plus simple :

$$\langle g|T|g'\rangle = \delta_{gg'} N_o^2 \sum_{K_\nu} |b_{K_\nu}|^2 \frac{|k+K_\nu|^2}{2} \qquad (1.25)$$

En remarquant que chaque onde plane symétrisée vérifie $|k+K_\nu|^2 = cte$, nous obtenons la forme suivante :

$$\langle g|T|g'\rangle = \delta_{gg'} \frac{|k+K_\nu|^2}{2} \qquad (1.26)$$

b. Détermination du terme d'hybridation $\langle dmk|H|g\rangle$

En se servant du développement de V(r) en transformées de Fourier nous obtenons :

$$\langle dmk|H|g\rangle = \langle dmk|T|g\rangle + \sum_K \overline{V}_K \langle dmk|e^{iKr}|g\rangle \qquad (1.27)$$

avec

$$\langle dmk|T|g\rangle = \frac{|k+K_\nu|^2}{2} Sdmg \qquad (1.28a)$$

$$\langle dmk|\overline{V}|g\rangle = -N_o \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_o}} \sum_K \overline{V}_K \sum_{K_\nu} b_{K_\nu} A_d(|k+K+K_\nu|) F_m^d(k+K+K_\nu) \qquad (1.28b)$$

Pour le calcul de 1.28b, nous avons affaire à une somme double dont la convergence doit être testée.

c. Détermination de la partie liaisons fortes

Si le potentiel cristallin $\bar{V}(r)$ est somme de potentiels atomiques $\bar{V}_a(r-R_\lambda)$, il est alors nécessaire de calculer des intégrales à trois centres de la forme $\langle di\lambda|\bar{V}_a(r-R_\mu)|dj\nu\rangle$. La détermination d'intégrales de ce type a été un obstacle majeur au développement de la méthode des liaisons fortes.

Au lieu d'exprimer le potentiel cristallin comme une somme de potentiels atomiques à symétrie sphérique, on peut développer celui-ci en série de Fourier (1.25)

$$\bar{V}(r) = \sum_K \bar{V}_K \; e^{iKr} \qquad K \in R.R.$$

On voit alors immédiatement la simplification : chaque terme de la somme est indépendante d'une translation R_λ et il n'apparaît plus d'intégrales à trois centres. En réalité, nous avons remplacé le calcul d'une somme sur R_λ par une somme double sur R_λ et K.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien sont :

$$H_{nm}(k) = \langle dnk|T+\bar{V}|dmk\rangle$$

$$= \sum_\mu e^{ikR_\mu} E_{nm}(R_\mu) = \sum_\mu e^{ikR_\mu} (T_{nm}(R_\mu)+\bar{V}_{nm}(R_\mu) \qquad (1.29)$$

$$\bar{V}_{nm}(R_\mu) = \sum_K \bar{V}_K \langle dmo|e^{iKr}|\, dm\mu\rangle$$

$$= \sum_K \bar{V}_K \; S_{nm}\,(K,\, R_\mu). \qquad (1.30)$$

Les éléments de matrice de recouvrement s'écrivent :

$$Snm(k) = \langle dnk|dmk\rangle = \sum_\mu e^{ikR_\mu} \langle dmo|dm\mu\rangle$$

$$= \sum_\mu e^{ikR_\mu} \; Snm\;(K=o,\, R\mu). \qquad (1.31)$$

Le problème de base dans la présente approche est le calcul d'intégrales du type $Snm(K,R\mu)$. La solution consiste à utiliser des orbitales du type "gaussienne" (Chaney et al. 1970) avec lesquelles nous obtenons des expressions analytiques pour $S_{nm}(K,\, R\mu)$.

I.3. Eléments de matrice dans les directions de haute symétrie

Dans les directions de haute symétrie $\Delta=(0,0,1)$, $\Sigma=(0,1,1)$, $\Lambda=(1,1,1)$ et pour le point Γ, le bloc dd se réduit et sa dimension est au plus égale à 2. Nous noterons que, dans le schéma d'interpolation de Mueller (cf. introduction), les axes de haute symétrie sont représentés par (1,0,0), (1,10) et (1,1,1). C'est ainsi que pour le $1/48^{e}$ de zone décrit ici les vecteurs dont le module $|k+K|$ est en moyenne le plus petit possible, sont représentés (en unités $2\pi/a_o$) par :

$$K_0 = (0,0,0) \qquad K_1 = (-1,-1,-1)$$
$$K_2 = (0,0,-2) \qquad K_3 = (1,-1,-1) \tag{I.32}$$

Dans tout ce qui suit les calculs seront faits en prenant tous les K du réseau réciproque jusqu'à (4,0,0) inclus.

I.3.1. Eléments de matrice au point Γ

La décomposition des ondes planes en représentations irréductibles est donnée dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. : Représentations irréductibles du groupe O_h^5 (cubique face centré) au point Γ.

K_g	Représentations irréductibles							
(0,0,0)	Γ_1							
1,1,1	Γ_1	Γ'_{25}	Γ'_2	Γ_{15}				
2,0,0	Γ_1			Γ_{15}	Γ_{12}			
2,2,0	Γ_1	Γ'_{25}		Γ_{15}	Γ_{12}	Γ_{25}		
3,1,1	Γ_1	$2\Gamma'_{25}$	Γ'_2	$2\Gamma_{15}$	Γ_{12}	Γ_{25}	Γ'_{12}	Γ'_{15}
2,2,2	Γ_1	Γ'_{25}	Γ'_2	Γ_{15}				
4,0,0	Γ_1			Γ_{15}	Γ_{12}			
	$7\Gamma_1$	$5\Gamma'_{25}$			$4\Gamma_{12}$			

Nous nous limiterons aux représentations Γ_1, Γ'_{25} et Γ_{12} car les autres sont loin au-dessus du niveau de Fermi.

a. Représentation Γ_1

La combinaison linéaire symétrisée d'orbitales atomiques se réduit ici aux orbitales s (1s, 2s, 3s). Les ondes planes symétrisées sont représentées par :

$$|g\rangle = \frac{N_o}{\sqrt{N\Omega_o}} \sum_{\nu} |K_\nu\rangle \qquad (1.33)$$

où $N_o = 1/\sqrt{N(K_\nu)}$; $N(K_\nu)$ est le nombre d'ondes planes telles que $|K_\nu| = cte$.

Le déterminant Γ_1 est de dimension 7 et son terme général s'écrit :

$$\langle g\Gamma_1|H-E|g\Gamma_1\rangle - Ecs\ |S_{gcs}|^2 \qquad (1.34)$$

où $H|cs\rangle = Ecs\ |cs\rangle$.

b. Représentation Γ'_{25}

Γ'_{25} est dégénérée 3 fois ; nous pouvons nous limiter (Cornwell 1969) à un vecteur de base : nous choisirons xy comme la combinaison linéaire symétrisée d'orbitales atomiques.
On a ainsi :

$$|\phi_g^{\Gamma'_{25}}\rangle = |g\Gamma'_{25}\rangle - \langle xyk|g\Gamma'_{25}\rangle |xyk\rangle$$

$$|xyk\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda} e^{ikR_\lambda} |xy\lambda\rangle$$

Le déterminant 6x6 s'écrit dans ce cas :

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_g^{\Gamma'_{25}}|E-H|\phi_{g'}^{\Gamma'_{25}}\rangle & \langle \phi_g^{\Gamma'_{25}}|E-H|xyk\rangle \\ c.c. & \langle xyk|E-H|xyk\rangle \end{vmatrix} \qquad (1.35)$$

c. Représentation Γ_{12}

Nous obtenons un déterminant 5x5 similaire à celui qui est obtenu pour Γ'_{25} ; nous avons remplacé xy par x^2-y^2.

I.3.2. Eléments de matrice sur les axes Λ, Δ, Σ.

Nous ne donnerons ici que la décomposition sur l'axe Λ ; pour les axes Δ et Σ la réduction du déterminant est tout à fait analogue et est reporté en appendice B.

Les relations de compatibilité (Cornwell 1969) permettent d'obtenir les représentations irréductibles sur l'axe Λ à partir de celles qui apparaissent au point Γ. Nous avons reporté les résultats sur le tableau 1.2.

Tableau 1.2. : Représentations irréductibles du groupe O_h^5 sur l'axe Λ

K_g	Représentations irréductibles		
0,0,0	Λ_1		
1,1,1	$4\Lambda_1$		$2\Lambda_3$
2,0,0	$2\Lambda_1$		$2\Lambda_3$
2,2,0	$3\Lambda_1$	Λ_2	$4\Lambda_3$
3,1,1	$6\Lambda_1$	$2\Lambda_2$	$8\Lambda_3$
2,2,2	$4\Lambda_1$		$2\Lambda_3$
4,0,0	$2\Lambda_1$		$2\Lambda_3$
	$22\Lambda_1$	$3\Lambda_2$	$20\Lambda_3$

La représentation Λ_3 étant dégénérée 2 fois, nous ne prendrons, comme pour Γ'_{25} et Γ_{12} qu'un vecteur de base. Les combinaisons linéaires symétrisées d'orbitales atomiques sur l'axe Λ sont :

Λ_1 $\quad 1 \; ; \; (x+y+z)/\sqrt{3} \; ; \; (xy+yz+zx)/\sqrt{3}$

Λ_3 $\quad (x-y)/\sqrt{2} \; ; \; (yz-zx)/\sqrt{2} \; ; \; (x^2-y^2)$

Le déterminant Λ_1 est de dimension 23 et s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_g^{\Lambda_1} | E-H | \phi_{g'}^{\Lambda_1} \rangle + \sum_c Ec\, S^{*\Lambda_1}_{cg}\, S^{\Lambda_1}_{cg'} & \langle \phi_g^{\Lambda_1} | E-H | d_{\Lambda_1} k \rangle \\ \text{c.c.} & \langle d_{\Lambda_1} k | E-H | d_{\Lambda_1} k \rangle \end{vmatrix}$$

où $|d_{\Lambda_1} k\rangle$ est la somme de Bloch construite à partir de $(xy+yz\mp zx)/\sqrt{3}$ et

$$|\phi_g^{\Lambda_1}\rangle = |g_{\Lambda_1}\rangle - \langle d_{\Lambda_1} k | g_{\Lambda_1}\rangle |d_{\Lambda_1} k\rangle \qquad (1.36)$$

Le déterminant Λ_3 est de dimension 22 et de symétrie p-d ; il s'écrit, si nous appelons $|d1k\rangle$ et $|d2k\rangle$ les deux sommes de Bloch issues des orbitales 3d :

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_g^{\Lambda_3} | E-H | \phi_{g'}^{\Lambda_3} \rangle - \sum_c Ec\, S^{*\Lambda_3}_{cg}\, S^{\Lambda_3}_{cg'} & \langle \phi_g^{\Lambda_3} | E-H | d1k \rangle & \langle \phi_g^{\Lambda_3} | E-H | d2k \rangle \\ & \langle d1k | E-H | d1k \rangle & \langle d1k | E-H | d2k \rangle \\ \text{c.c.} & \text{c.c.} & \langle d2k | E-H | d2k \rangle \end{vmatrix} \qquad (1.37)$$

I.4. Application au cas du nickel

a. Potentiel cristallin et bloc liaisons fortes

Le potentiel cristallin est la somme d'un terme de Coulomb et d'un terme d'échange. La détermination est faite à partir d'une distribution de charge de l'atome du nickel correspondant à la configuration $3d^9 4s^1$. Toutefois, les orbitales atomiques utilisées correspondent à la configuration $3d^8 4s^2$ et sont tirés de Clémenti (1964). Ce choix est valable car rappelons-nous que les fonctions d'essai d du schéma de Gautier peuvent être choisies à priori de façon arbitraire si ce n'est qu'elles doivent être du type orbitales atomiques : de bonnes fonctions d'essai assureront simplement une bonne convergence.

Les potentiels atomiques de symétrie sphérique $\bar{V}a(r-R_\lambda)$ ont pour composantes de Fourier :

$$\bar{V}(|K_\nu|) = -\frac{224\pi}{\Omega_o |K_\nu|^2} + \frac{8\pi}{\Omega_o |K_\nu|^2} \sum_{nl} \int_o^\infty |U_{nl}(r)|^2 \sin(|K_\nu r|) r \, dr \quad (1.38)$$

pour $K_\nu \neq 0$

où U_{nl} est la partie radiale de l'orbitale atomique multipliée par le bon nombre d'occupation ;

$$\bar{V}(K_\nu=0) = \frac{4\pi}{\Omega_o} \int_o^\infty \bar{V}_a(r) \, r^2 \, dr \quad (1.39)$$

Le potentiel d'échange a été construit à partir de cette densité de charge en utilisant la méthode classique de Slater (1951). La densité de charge dans la cellule a été obtenue en sommant la charge dérivant des cinq premières couches de voisins.

Dans l'évaluation des éléments de matrice du bloc dd, H_{nm} et S_{nm} (1.29, 1.31) nous considérons les intégrales relatives aux premiers et seconds voisins. Nous avons ainsi douze intégrales indépendantes pour H_{nm} ; elles sont notées (dans la notation de Slater Koster 1954) :

$$Enm(l,m,p) = \int \phi_n^*(r) \, H \, \phi_m \left[r - \frac{1}{2} \, a(l\vec{i}+m\vec{j}+p\vec{k}) \right] \quad (1.40)$$

Ces intégrales sont évaluées par Langlinais et Callaway (1972). La construction du potentiel cristallin et la méthode pour évaluer ces intégrales sont décrites en détail dans les papiers de Tyler et al. (1970) et Langlinais et Callaway (1972).

b. Relations de dispersion dans les directions de haute symétrie (nickel paramagnétique)

Nous avons diagonalisé le déterminant 1.14 dans les directions de haute symétrie. Pour ce faire, nous avons utilisé la valeur λ=0,972 du paramètre d'échange (In-17) préconisée par Langlinais et Callaway (1972). Les énergies de coeur E_{cs} et E_{cp} ont été prises égales aux valeurs atomiques. La diagonalisation du déterminant a été obtenue par l'utilisation du sous-programme

NROOT de la librairie I.B.M.

Nous avons étudié la convergence des solutions en fonction du nombre d'ondes planes. Comme il est usuel, nous nous sommes limités à étudier la convergence des énergies. Nous nous sommes particulièrement intéressés au point Γ_1 car 1) c'est le point qui dans tout calcul de bandes présente les plus grandes difficultés par suite de son extrême sensibilité au potentiel, 2) les coefficients des combinaisons linéaires symétrisées des fonctions de base $|\phi_g^d>$ du bloc s sont égales à l'unité quel que soit le groupe de voisins du réseau réciproque pour un K donné, 3) il n'y a pas d'hybridation s-d.

Nous donnons dans le tableau 1-3 la convergence des énergies (en unités atomiques) au point Γ pour des vecteurs $K=2\pi/a_o K_g$ jusqu'à $|K_g| \leq 4$.

Tableau 1.3. : Convergence des énergies au point Γ (unités atomiques)

Kg	000	111	200	220	311	222	400
Γ_1	-0,3294	-0,4343	-0,5086	-0,5482	-0,5707	-0,5758	-0,5768
Γ_{12}	——	——	-0,2812	-0,2814	-0,28154	——	-0,28159
Γ'_{25}	——	-0,32858	——	-0,32862	-0,32891	-0,32893	

Dans le tableau 1.4 et sur la figure 1.1 nous avons reporté la convergence de Γ_1 pour Kg allant jusqu'à 440.

Tableau 1.4. : Convergence des énergies au point Γ_1

Kg	400	331	420	422	333	511	440
Γ_1	-0,5767	-0,5788	-0,5808	-0,58145	-0,58149	-0,58160	-0,58162

Il apparaît que la valeur pour Kg = (400) peut être considérée comme exacte à 0,01 u.a. près. C'est ainsi que, pour la

détermination des relations de dispersion, nous nous sommes limités à 65 ondes planes ($|\vec{K}_g| \leq 4$).

Les résultats au point Γ appellent les commentaires suivants :

L'onde plane symétrisée de plus petit module pour la représentation irréductible Γ'_{25} est combinaison linéaire (avec des coefficients ± 1) des 8 vecteurs K du réseau réciproque du groupe (1,1,1). Pour la représentation Γ_{12}, l'onde plane symétrisée de plus petit module est :

$$|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} \quad (2,0,0) - (020) + (\bar{2}00) - (0\bar{2}0) \qquad (1.41)$$

On voit ainsi que, dans un schéma d'interpolation de type Mueller, avec les ondes planes 1↔32, la valeur finale $E(\Gamma_{12})$ n'est autre que la valeur d'un calcul de liaisons fortes. Il est aussi évident que dans un tel schéma l'énergie du point Γ_1 doit être ajustée avec la seule onde plane (000) car, en ce point de symétrie maximum, les 8 ondes planes construites à partir du groupe K=(1,1,1) sont équivalentes ; il en est de même de tous les groupes avec |K| = cte. En effet si, dans notre modèle, nous ne retenons que les 4 ondes planes (1.32) nous obtenons $E(\Gamma_1)$=-0,3680. Nous voyons donc, que pour obtenir avec 4 ondes planes un résultat correct, il est fondamental d'ajuster le pseudo-potentiel relatif aux coeurs s.

Nous avons reporté sur les tableaux 1.5 et 1.6 les convergences aux points X et L.

Tableau 1.5. : Convergence des énergies au point X.

Kg	000	111	200	220	311	222	400
X'_4	0,192	0,102	-0,1396	-0,1501	-0,15788	-0,16237	-0,16431
X_5	——	-0,2394	-0,2397	-0,2401	-0,2402	-0,2402	-0,2402
X_2	——	——	-0,2484	-0,2489	-0,2490	——	-0,2491
X_3	——	-0,3980	——	-0,3981	-0,3986	-0,3988	——
X_1	-0,40119	-0,40207	-0,42537	-0,42635	-0,42877	-0,4291	-0,42957

Tableau 1.6. : Convergence des énergies au point L.

K_g	000	111	200	220	311	222	400
L'_2	+0,1736	-0,2119	-0,2200	-0,2288	-0,2415	-0,2440	-0,2457
L_3	——	-0,2476	-0,2476	-0,2482	-0,2483	-0,2483	-0,2483
L_3	——	-0,3206	-0,32748	-0,3278	-0,3281	-0,3281	-0,3281
L_1	-0,4377	-0,4700	-0,4715	-0,4716	-0,4734	-0,4751	-0,4760

Des résultats présentés dans les tableaux précédents, il apparaît clairement que, si la convergence est trouvée très satisfaisante quand la fonction d'onde est de symétrie d, elle est nettement moins bonne quand elle est de type s-p. Quand la fonction d'onde est de symétrie s, d la convergence est intermédiaire.

En fait, en plus de la convergence en fonction du nombre d'ondes planes, il nous faut tester la convergence du terme $\langle dmk|\bar{V}|g\rangle$ (cf. 1.28) qui apparaît dans le calcul du terme d'hybridation $Hsd(\vec{k})$. Le calcul des relations de dispersion a été fait avec un nombre de vecteurs K du réseau réciproque égal à 893. Un essai a été fait pour Δ_1 avec 7727 vecteurs K ; une très faible différence a été notée sur $H_{sd}(\vec{k})$. Une différence supérieure à 10^{-5} u.a. n'a pu être relevée entre les énergies propres sur l'axe Δ_1 en diagonalisant avec ces deux nombres de vecteurs K. Par contre, nous avons clairement mis en évidence que $H_{sd}(\vec{k})$ ne pouvait se mettre sous la forme d'un terme isotrope que multiplie latransformée de Fourier d'une harmonique cubique $F_m^d(\vec{k})$ (cf. In.10).

c. Comparaison avec d'autres calculs

En principe, le calcul que nous avons fait (fig. 1.2) pour être confronté valablement devrait être rendu self-consistent, ce qui n'a pas semblé possible ici car cela nous obligerait à recalculer les éléments de matrice de H et S entre états d. De plus, Boring et Snow (1972) ont fait un calcul A.P.W. pour

le cuivre avec un potentiel construit à partir de deux configurations atomiques ($3d^{10}4s^1$ et $3d^94s^2$). En utilisant la méthode Xα de Slater (1951) ils trouvent des résultats qualitativement identiques, qui diffèrent seulement dans la position et la largeur de la bande d ; la self-consistence élimine ces différences. Mais, si les résultats d'un calcul self-consistent ne dépendent pas du potentiel initial, Boring et Snow démontrent qu'ils dépendent fortement de la forme fonctionnelle du potentiel d'échange. Koelling et al. (1970) ont essayé de tenir compte de la non sphéricité du potentiel en dehors des sphères de muffin-tin et ont déduit que pour les métaux de transition cela conduisait à une erreur de 0,1 e.V.

La seule comparaison réaliste apparaît être celle avec une méthode qui utilise le même potentiel de départ, c'est-à-dire le calcul du nickel par la méthode des liaisons fortes (Langlinais et Callaway 1972). Nous ferons au préalable quelques remarques sur cette méthode.

1) L'argument qui consiste à utiliser pour la partie d une dimension 25 n'est pas repris pour la partie 4s, 4p alors que les orbitales atomiques sont de même énergies.

2) Il n'apparaît pas d'étude sur la convergence en fonction des orbitales de haute énergie et il n'est pas évident que l'utilisation d'un déterminant ainsi tronqué ne réduise trop l'hybridation s-d (en X_1 par exemple).

Nos résultats montrent essentiellement une plus grande hybridation mais nous retrouvons qualitativement les mêmes résultats, c'est-à-dire que le niveau L_1 est nettement en-dessous de X_1 (contrairement aux résultats A.P.W.). Comme nous avons plus d'hybridation, le point L_1 que nous avons déterminé a une énergie plus basse.

La différence qui apparaît essentielle lorsque nous comparons nos résultats avec ceux d'un calcul A.P.W. est la suivante : le potentiel utilisé ici n'a pas la symétrie sphérique et on peut penser que cet effet peut suffire à inverser les niveaux X_1 et L_1. Nous avons constaté en calculant la quantité $Hsd(\vec{k})$ définie par :

$$Hsd(\vec{k}) = \langle \phi_g^d | H | dmk \rangle \; / \; F_m^d(\vec{k}) \qquad (1.42)$$

qu'elle présentait un écart notable par rapport à la symétrie sphérique. Ces écarts à la sphéricité n'ont pas été étudiés dans la sphère du muffin tin.

Notre calcul amène les critiques suivantes :

1) L'hypothèse des coeurs petits pour les couches 3p, 3s n'est pas essentielle mais permet de réduire la complexité numérique. Cette approximation a été discutée par Kanamori et al. (1970) ;

2) nous négligeons les intégrales de liaisons fortes autres que les d-d ;

3) le calcul n'est pas self-consistent ;

4) le calcul est fait dans l'état paramagnétique. Il est nécessaire d'inclure un terme d'échange dépendant du spin mais, comme nous l'avons vu, celà implique le choix d'une méthode, c'est-à-dire l'utilisation 1) d'un potentiel d'échange du type Slater dépendant du spin (Slater 1968) ou plus sophistiqué (Boring et Snow 1972), ou 2) d'un décalage constant ΔE_d analogue à celui utilisé par Zornberg et ajusté, de telle sorte que certaines quantités physiques soient réalisées. Les résultats obtenus sont assez dissemblables quant au décalage des bandes d de spin opposé au niveau de Fermi. De plus, la polarisation de spin obtenue n'est pas toujours cohérente avec les résultats expérimentaux ;

5) le couplage spin-orbite n'a pas été pris en compte car le calcul de structure de bandes que nous avons présenté est la première partie d'un calcul ab-initio destiné à l'étude de la structure électronique d'alliages dilués à base de nickel et où seules comptent les intégrales d'éléments de matrice du potentiel d'impureté sur la zone de Brillouin.

La méthode que nous avons utilisée pour déterminer la structure de bandes du nickel est plus générale qu'un calcul A.P.W. où K.K.R. : elle peut s'appliquer à des constituants où l'approximation muffin-tin n'est pas adéquate. Elle apparaît donner des résultats tout aussi exacts que ceux que donnent les méthodes usuelles (A.P.W. ou K.K.R.), mais elle est d'une mise en oeuvre plus lourde car 1) le calcul du bloc d par la méthode des liaisons fortes est un problème en soi ; 2) pour obtenir une bonne convergence, il est nécessaire de prendre en compte un grand

nombre de vecteurs K du réseau réciproque et la dimension du déterminant devient alors trop grande pour être diagonalisée en un temps raisonnable. Nous avons été ainsi amenés à utiliser l'arbitraire des pseudo-potentiels de coeur pour augmenter la convergence, c'est-à-dire obtenir un schéma à petit nombre de K.

I.5. Réduction du déterminant

Nous discutons d'abord les méthodes que nous avons utilisées pour faire converger le déterminant avec un petit nombre de vecteurs K et nous en présentons les difficultés et l'insuffisance (I.5.1), puis nous donnons les résultats d'un schéma réduit où nous avons introduit l'hybridation Hsd($|\vec{k}|$) comme paramètre (I.5.2). Enfin, nous comparons nos résultats au schéma de Zornberg (I.5.3.)

I.5.1. Essai de réduction

Le problème à résoudre est le suivant : comment retrouver les relations de dispersion du schéma exact (c'est-à-dire les valeurs convergentes avec 65 ondes planes) en ne gardant qu'un petit nombre de vecteurs K. Pour ce faire nous tenons compte de l'arbitraire des pseudo-potentiels de coeur, cependant,un meilleur choix pour les énergies de coeur Ec n'a pas été suffisant pour obtenir des relations de dispersion approchées dans les directions de haute symétrie. Nous essayons alors un procédé de type Heine-Hubbard de renormalisation par les ondes planes de haute énergie ; rappelons-en brièvement les hypothèses. La base d'ondes planes $|g\rangle$ non symétrisée est divisée en deux sous-ensembles : un ensemble préféré P et un ensemble restant R. A l'ensemble P appartiennent les ondes planes $|g\rangle$ dont les énergies Eg sont au voisinage du domaine d'énergie considéré. L'ensemble R comprend tous les vecteurs $|g\rangle$ n'appartenant pas à P. En supposant que les termes non diagonaux du pseudo-potentiel sont, dans le cas de l'ensemble R, négligeables, le rang du déterminant est facilement réduit. L'application de ce procédé à notre modèle ne va pas sans difficultés :

1) Au point Γ il n'y a pas d'hybridation et le déterminant donnant l'énergie Γ_1 à la structure suivante :

$$\begin{vmatrix} K_R+\bar{V}_{RR}-\varepsilon I & \bar{V}_{RP} \\ \bar{V}_{RP} & K_P+\bar{V}_{PP}-\varepsilon I \end{vmatrix} = o$$

Si l'on fait $\bar{V}_{RP}=o$, $E(\Gamma_1)$ est donné par le déterminant P et sa valeur diffère de la valeur convergente de plus de 0,07 u.a. (voir tableau 1.3) dans le cas où P est égal à 15 ondes planes ;

2) nous pouvons aisément améliorer la convergence de Γ_1 à partir d'une simple renormalisation des pseudopotentiels des coeurs s. Malheureusement si la convergence s'améliore au point Γ_1, elle devient mauvaise en X_1.

Un meilleur choix pour les énergies de coeur E_c et une renormalisation par les ondes planes de haute énergie, si on néglige $\bar{V}_{RP}$, ne donne pas de relations de dispersion correctes. En fait, en certains points k nous pouvons faire converger de façon indépendante la partie d et la partie s-p en agissant, pour cette dernière, sur les pseudo-potentiels de coeur. L'hybridation s-d ne permet pas, en général, la résolution aussi simple du problème ; de plus, ce terme ne s'annulle pas rapidement dans l'espace des $\underline{k}$ de telle sorte qu'il est nécessaire, pour avoir une bonne convergence,de tenir compte de plusieurs couches de voisins (Fig. 1.3). Dans le cas des schémas d'interpolation cette décroissance est beaucoup plus rapide (Fig. 1.3).

I.5.2. Schémas d'interpolation

Nous avons déterminé à l'aide du paramètre d'hybridation $Hsd(|\vec{k}|)$ et des deux éléments du pseudo-potentiel que sont F_{cs} et F_{cp} définis par :

$$F_{csg} = -E_{cs}\langle s|g\rangle$$
$$F_{cpg} = -E_{cp}\langle p|g\rangle \qquad (1.43)$$

- des relations de dispersion approchées à partir de déterminants à 4 ondes planes (schéma I) et à 15 ondes planes (schéma II). Il est à remarquer que pour le schéma I on ne retrouve plus les dégénérescences Λ_3 et Δ_5 (Hubbard et Dalton 1968) ; avec 15 ondes planes les relations de symétrie sont respectées. Nous avons représenté sur la figure 1.4 les relations de dispersion

obtenues au paragraphe 4 avec 15 ondes planes.

Le problème de la convergence peut être résolu simplement en remarquant que le point Γ_1 dépend uniquement de E_{cs}, les points X_4' et L_2' uniquement de E_{cp}. Nous avons ainsi une plage de variation de E_{cs} et E_{cp} ; de plus, la forme de $H_{sd}(|\vec{k}|)$ doit être qualitativement la même que celle calculée au paragraphe 4.

Pour le schéma II avec 15 ondes planes, une différence d'énergie inférieure à 0,01 u.a. avec le schéma exact est obtenue quel que soit le point k considéré ; nous prenons pour E_{cs} et E_{cp} les valeurs atomiques augmentées de 1,15 et 0,24 unités atomiques respectivement.

Pour le schéma I à 4 ondes planes, nous obtenons un écart quadratique moyen inférieur à 0,01 u.a. pour des valeurs de E_{cs} et E_{cp} augmentées de 1,3 u.a. et 0,3 u.a. ; nous avons représenté $H_{sd}(|\vec{k}|)$ sur la figure 1.3.

I.5.3. Comparaison avec le schéma d'interpolation de Zornberg

Pour de petites valeurs de k le schéma I et le schéma de Zornberg présentent une similitude notable. Pour de grandes valeurs de k le schéma I et le schéma exact coïncident. Nous remarquons aussi que la différence entre les intégrales à deux centres $dd\pi$, $dd\sigma$ et $dd\delta$ utilisées ici et les valeurs données par Zornberg est petite. Par contre, en comparant les pseudo-potentiels $\bar{V}_{111}$ et $\bar{V}_{200}$ avec le terme d'électron libre renormalisé : $\langle g|H|g'\rangle - \sum_c E_c S^*_{cg} S_{cg}$, nous constatons que les termes $\bar{V}_{111}$ et $\bar{V}_{200}$ sont beaucoup plus petits que les valeurs que nous avons calculées.

Nous pourrions faire une comparaison détaillée entre les paramètres déterminés par Zornberg et les quantités physiques que ces paramètres représentent. Il nous semble plus adéquat d'essayer d'améliorer la convergence des états s en reconsidérant les pseudo-potentiels de coeur. En effet, ces derniers présentent des éléments de matrice non diagonaux importants, comparés à ceux du schéma d'interpolation, ce qui ne permet pas d'assurer une convergence rapide en fonction du nombre de vecteurs K. Ces pseudo-potentiels de coeur sont essentiellement du même type que ceux relatifs aux métaux normaux où de bons résultats

sont obtenus ; nous espérons améliorer la convergence de notre schéma en explcitant ce qui a été fait dans ce domaine (Shaw 1972).

Conclusion

Nous avons déterminé, à partir des premiers principes, la structure de bandes du nickel en tenant compte de façon exacte de l'hybridation s-d. Des valeurs convergentes pour les énergies de bandes ont pu être obtenues, pour un potentiel cristallin somme de potentiels atomiques, et sans utilisation d'une approximation muffin-tin. Dans le schéma d'interpolation de Mueller qu'on peut ramener à un cas particulier du schéma du pseudo-potentiel généralisé (Kanamori et al. 1970, Gautier 1971) les paramètres calculés ne peuvent être reliés au potentiel cristallin et aux ondes d. C'est ainsi que ce modèle ne permet que la représentation des énergies de bandes. Dans notre calcul, à chaque énergie correspond une fonction d'onde décrite dans la base des orbitales d et d'électrons quasi-libres s-p. Nous pensons avoir ainsi une bonne description de la structure de bandes du métal pur et donc une bonne base pour la diffusion par des impuretés dans le nickel. La méthode, que nous avons développée ici, ne sera utilisable pour ce problème que dans la mesure où un meilleur choix des pseudo-potentiels de coeur permettra d'améliorer la convergence. Il reste néanmoins que nous avons développé le premier calcul "ab initio" de structure de bandes dans un schéma s-d.

Appendice A

Transformées de Fourier des orbitales atomiques de Clémenti

Ces fonctions sont des solutions de Slater généralisé ; elles sont de la forme :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{nl}(r) &= C_{n'l}\, X_{n'l}(r) \\ X_{nl}(r) &= N r^{n-1}\, e^{-ar} \end{aligned} \qquad (A.1)$$

où N est déterminé par la condition de normalisation :

$$N^2 = \frac{(2a)^{2n+1}}{(2n)!} \qquad (A.2)$$

La transformée de Fourier de la partie radiale des fonctions de Clémenti est de la forme :

$$A(l,n) = \int_0^\infty e^{-ar}\, j_l(kr)\, r^{n+1}\, dr \qquad (A.3)$$

En se servant de la relation (Slater : Quantum theory of molecules and solids, Vol. 2 page 453) :

$$\int_0^\infty e^{-ar}\, j_l(kr) r^{l+p+1} dr = (-1)^p 1!(2k)^l \frac{d^p}{da^p}\left(\frac{1}{(a^2+k^2)^{l+1}}\right) \qquad (A.4)$$

on obtient, en posant $a^2+k^2=p$:

$$\begin{aligned} A(0,1) &= \frac{2a}{p^2} \\ A(0,2) &= \frac{6a^2-2k^2}{p^3} \\ A(0,3) &= \frac{24a(a^2-k^2)}{p^4} \\ A(0,4) &= \frac{-24\ (10\ a^2k^2-5a^4-k^4}{p^5} \end{aligned} \qquad (A.5)$$

Appendice A (suite)

$$A(1,2) = \frac{8ak}{p^3}$$

$$A(1,3) = \frac{8k(5a^2-k^2)}{p^4} \qquad (A.5)$$

$$A(2,3) = \frac{48ak^2}{p^4}$$

Appendice B

Eléments de matrice du pseudo-hamiltonien dans les directions Δ et Σ pour le groupe O_h^5

a) axe Δ

Les relations de compatibilité permettent d'obtenir les représentations irréductibles sur l'axe Δ à partir de celles qui apparaissent au point Γ. Pour les ondes planes la réduction est la suivante :

Kg	Représentations irréductibles				
0,0,0	Δ_1				
1,1,1	$2\Delta_1$		$2\Delta_2'$	$2\Delta_5$	
2,0,0	$3\Delta_1$	Δ_2		Δ_5	
2,2,0	$3\Delta_1$	$2\Delta_2$	Δ_2'	$3\Delta_5$	
3,1,1	$4\Delta_1$	$2\Delta_2$	$4\Delta_2'$	$6\Delta_5$	$2\Delta_1'$
222	$2\Delta_1$		$2\Delta_2'$	$2\Delta_5$	
400	$3\Delta_1$	Δ_2			
	$18\Delta_1$	$6\Delta_2$	$9\Delta_2'$	$15\Delta_5$	

Les combinaisons linéaires symétrisées d'orbitales atomiques sont :

Δ_1 1 ; z ; $3z^2-r^2$

Δ_2 x^2-y^2

Δ_2' xy

Δ_5 x ; zx

Le principe de calcul de ces éléments de matrice est totalement identique à celui pour Λ.

b) axe Σ

Les relations de compatibilité donnent :

Kg	Représentations irréductibles			
0,0,0	Σ_1			
1,1,1	$3\Sigma_1$	Σ_2	$3\Sigma_3$	Σ_4
2,0,0	$3\Sigma_1$		Σ_3	$2\Sigma_4$
2,2,0	$5\Sigma_1$	$2\Sigma_2$	$2\Sigma_3$	$3\Sigma_4$
3,1,1	$7\Sigma_1$	$5\Sigma_2$	$7\Sigma_3$	$5\Sigma_4$
2,2,2	$3\Sigma_1$	Σ_2	$3\Sigma_3$	Σ_4
4,0,0	$3\Sigma_1$		Σ_3	$2\Sigma_4$
	$25\Sigma_1$	$9\Sigma_2$	$17\Sigma_3$	$14\Sigma_4$

Le grand nombre de représentations irréductibles est dû au fait que ces représentations ne sont pas dégénérées.

Les combinaisons linéaires symétrisées d'orbitales atomiques sont :

Σ_1 $\quad 1 ; (y+z)/\sqrt{2} \; ; \; yz \; ; \; \frac{1}{2}\left[\sqrt{3}(x^2-y^2)-3z^2-r^2\right]$

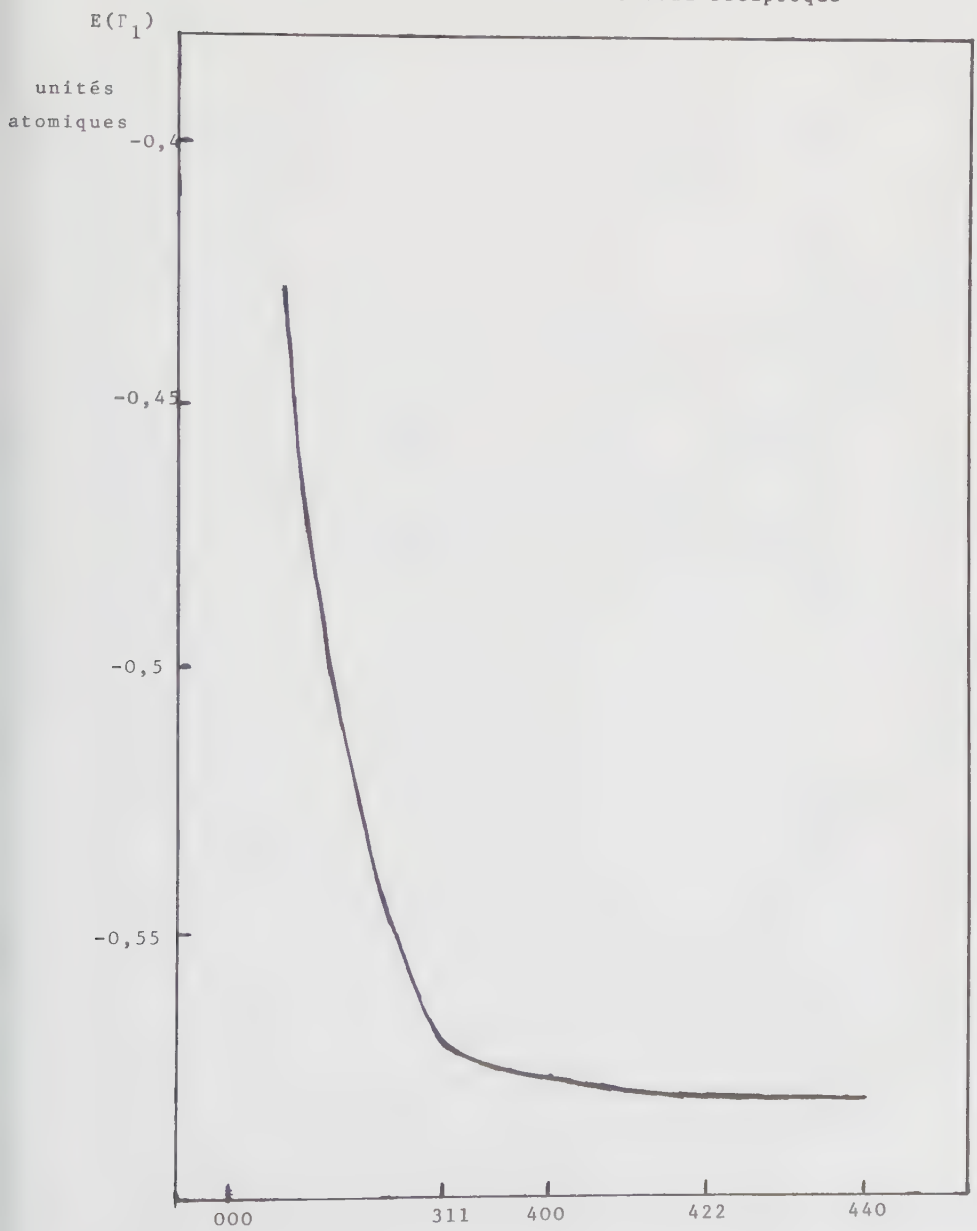
Σ_2 $\quad (xy-zx)/\sqrt{2}$

Σ_3 $\quad x \; ; \; (xy+zx)/\sqrt{2}$

Σ_4 $\quad (y-z)/\sqrt{2} \; ; \; \frac{1}{2}\left[(x^2-y^2)+\sqrt{3}(3z^2-r^2)\right]$

Fig. 1-1

Convergence des énergies pour la symétrie Γ_1 en fonction des vecteurs K du réseau réciproque



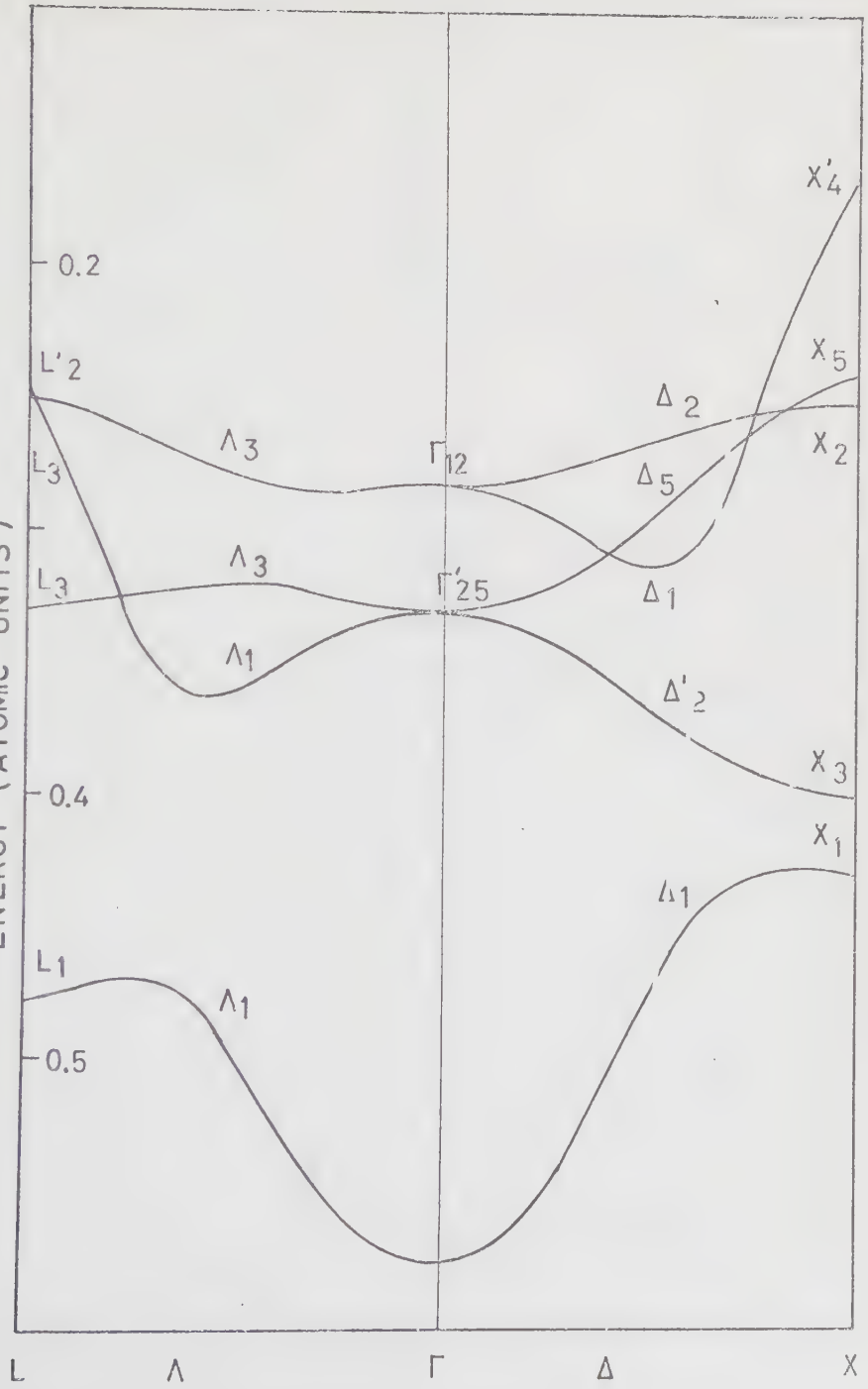


Fig. 1-2

Bandes de conduction du nickel sur les axes de haute symétrie Δ, Λ, Σ.

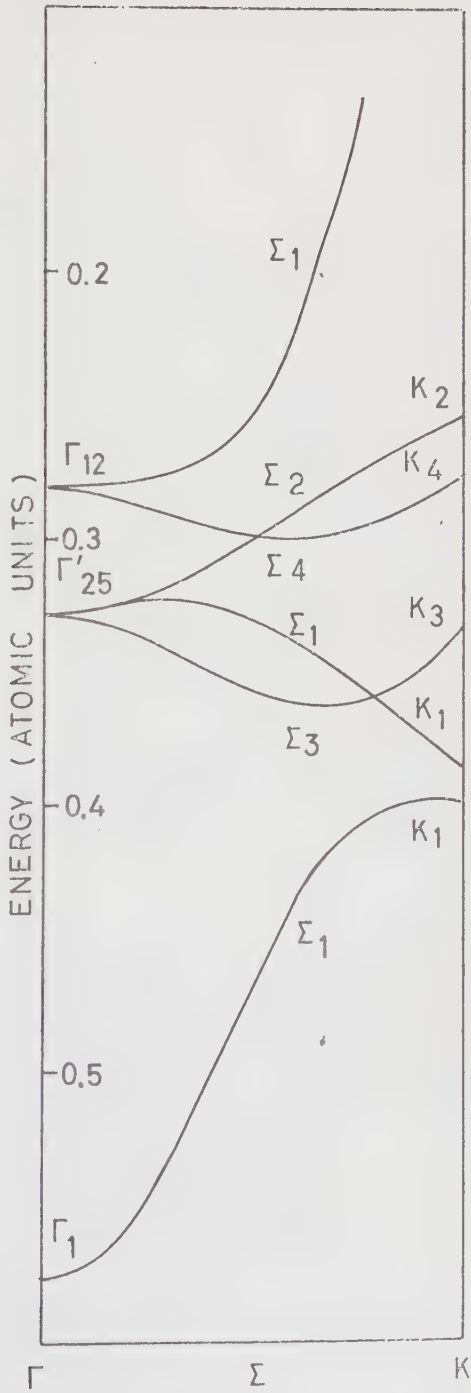


Fig. 1-2

Bandes de conduction du nickel sur les axes de haute symétrie Δ, Λ, Σ.

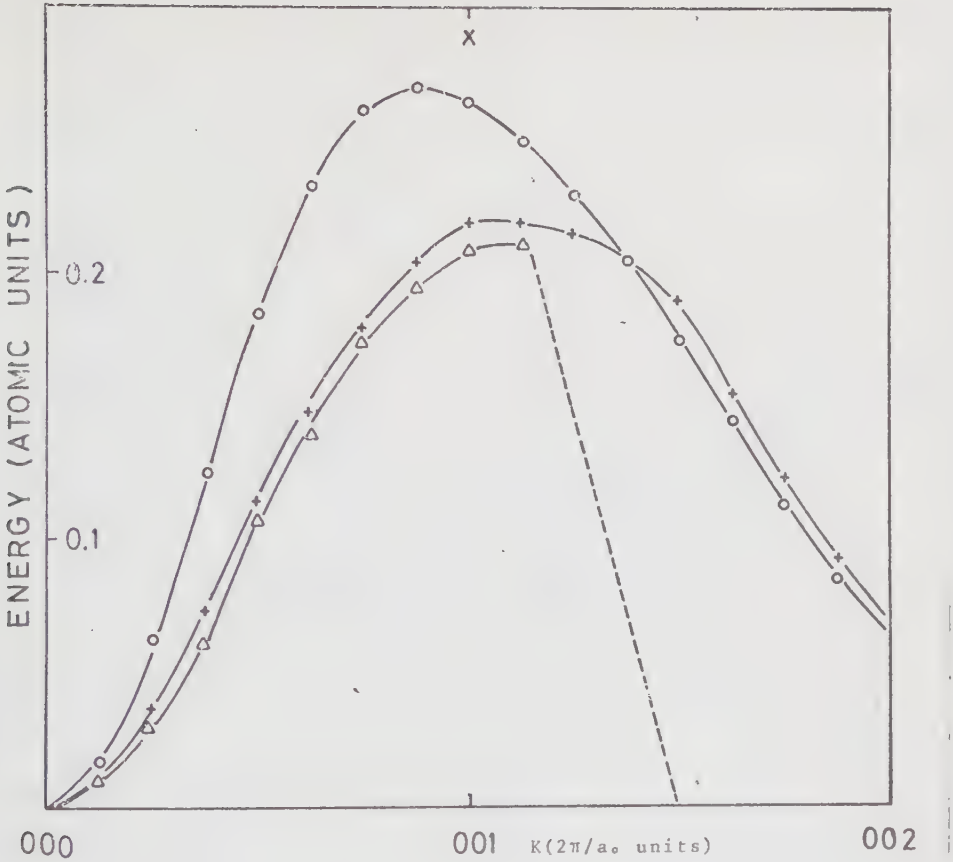


Fig. 1-3

Facteurs d'hybridation calculés le long de l'axe Δ:

Δ Schéma d'interpolation de Zornberg

o Calcul exact avec 65 ondes planes.

† Schéma d'interpolation avec 4 ondes planes.

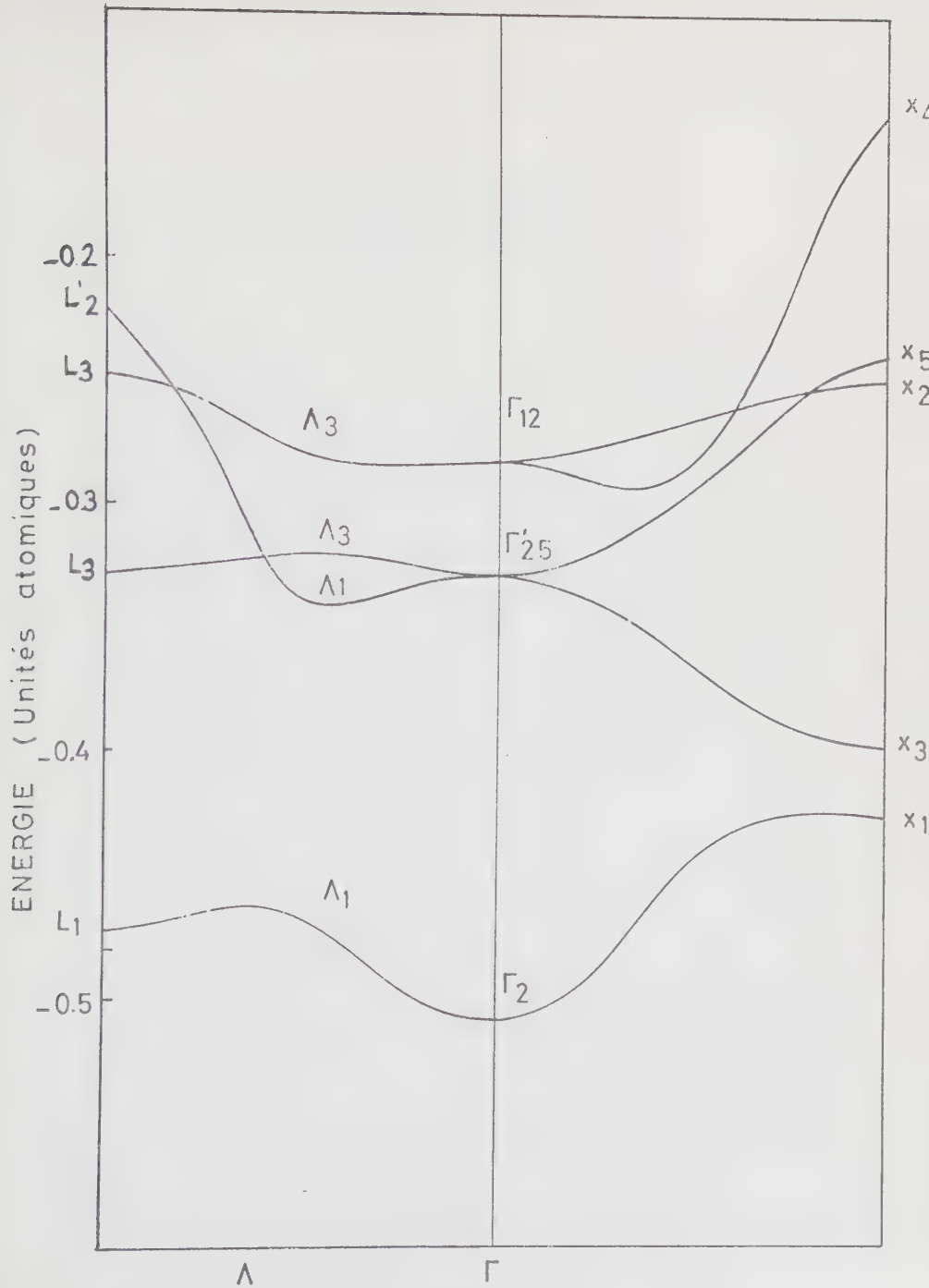


Fig. 1-4

Bandes de conduction du nickel sur les axes de haute symétrie Δ, Λ (avec 15 ondes planes).

CHAPITRE II

ETUDE DE DEFAUTS PONCTUELS DANS UNE MATRICE DE TRANSITION

Introduction

Nous nous proposons de déterminer la structure électronique de défauts ponctuels isolés ou en interaction (impuretés, lacunes) dans une matrice de transition. La structure de bandes du métal pur est traitée en liaisons fortes. (Fletcher 1952). La largeur de la bande 3d ainsi obtenue apparaît trop petite. En multipliant les intégrales à deux centres ($dd\pi$, $dd\sigma$ et $dd\delta$) calculés par Fletcher par un facteur $\pi/2$ (Allan et al. 1968), on retrouve à peu près celles calculées par Langlinais Callaway (1972) où déterminées à partir d'un ajustement A.P.W. (Ehrenreich et Hodges 1968, Zornberg 1970). En fait, nous montrerons (cf. Chapitre III) que la nature des solutions (état lié, état non lié), la variation du nombre d'électrons, la distribution des moments magnétiques sont indépendants de la largeur de la bande dans la mesure où l'on tient compte de la règle de Friedel.

Pour les déterminations du spectre d'énergie électronique et de la perturbation de la structure électronique, nous avons utilisé l'approximation de Hartree Fock Slater et la règle d'écran de Friedel. Cette dernière est reliée directement à l'élément de matrice du potentiel de défaut -non nécessairement localisé- entre fonctions d'onde du métal pur.

Nous n'avons retenu, parmi ces éléments de matrice que les termes diagonaux au niveau de l'impureté et sur ses plus proches voisins. Il se pose ici un problème de convergence car il n'est pas évident que l'approximation utilisée soit de ce point de vue satisfaisante ; nous avons néanmoins montré que les éléments de matrice du potentiel de défaut sur les sites voisins étaient petits. Si, dans le cas d'impureté de substitution (où la différence de valence matrice-impureté Z est faible), on peut considérer en première approximation, que seule la distribution électronique est perturbée, il n'en est évidemment plus de même dans

le cas d'une lacune. Il est alors fondamental de tenir compte de la nécessaire distorsion du réseau. Non seulement la symétrie de translation est brisée comme dans le cas d'une impureté, mais de plus il y a abaissement de la symétrie du champ cristallin.

Dans le paragraphe 1 nous étudions l'effet d'une impureté de substitution sur la structure électronique d'un métal de transition. Nous montrons, en particulier, que l'écran électrostatique créé par une impureté ne dépend pas seulement de la différence de valence Z entre l'impureté et la matrice, mais aussi de la période du tableau de Mendeleev dont l'impureté fait partie. Cet effet de période peut être expliqué par les différences de stabilité et d'extension spatiale entre les couches d des différents métaux. En introduisant un pseudo-potentiel, nous avons montré (Demangeat et Gautier 1970) que dans le cas d'alliages isoélectroniques (Z=0) la variation de densité électronique locale semble loin d'être négligeable et peut jouer un rôle important dans des expériences de résonance nucléaire (R.M.N.) et de résistivité électrique. Des expériences récentes de R.M.N. sur les alliages CoIr, CoRh montrent l'existence d'une variation de densité électronique à longue portée (Durand 1971). Dans le cas des alliages à base de nickel, en accord avec des mesures de moments magnétiques à saturation, de résistivité électrique (Cadeville et Durand 1968, Durand 1970), de diffraction neutronique (Low 1969) et de R.M.N., nous montrons que, pour une différence de valence Z donnée, un état lié apparaît d'autant plus facilement que l'impureté est plus lourde i.e. à configuration s égale que les couches d sont moins stables et plus étendues. Nous avons de plus calculé la structure électronique des alliages NiCu, NiZn, NiGa et avons montré que dans ces alliages les couches d de l'impureté sont pleines.

Le paragraphe 2 est consacré au calcul de l'énergie d'interaction de deux impuretés proches voisines provenant du réarrangement électronique dans les bandes d d'une matrice de transition. Mann (1965, 1966), Natta et Toulouse (1967) ont déterminé cette énergie d'interaction dans un modèle où la structure de bandes est construite à partir d'une orbitale atomique en liaisons fortes. Nous avons étendu cette méthode au cas des bandes d des métaux de transition ferromagnétiques. Nous nous sommes limités

à de petites perturbations, car tout effet d'état lié extrait de la bande pleine est mal traitée, si l'on ne tient pas compte de l'hybridation s-d (Riedinger 1971). Cet effet de paires est mis en évidence par des expériences de résistivité (Durand 1970) et de R.M.N. (existence de satellites éloignés de la raie de résonance traduisant une délocalisation de la densité électronique par interaction (Durand 1971). Dans le paragraphe 3, nous déterminons l'énergie de formation d'une lacune suivant un schéma simple proposé par Lannoo et Allan (1971) dans lequel la lacune est assimilée à un potentiel infiniment répulsif sur son site, augmenté d'un potentiel sur les premiers voisins, de telle sorte que la règle d'écran soit vérifiée. Le calcul a été fait à partir d'une structure de bandes construite à partir d'une seule orbitale atomique traitée en liaisons fortes. Nous étendons ce modèle au cas des bandes d des métaux de transition ferromagnétique. Dans ce schéma, tout effet de relaxation et de réarrangement atomique autour de la lacune est négligé. Nous noterons que la méthode des moments (Cyrot-Lackmann 1968) apparaît donner des résultats qualitativement corrects pour l'énergie de formation de lacune dans les métaux de transition (Gerl 1970).

Enfin, dans un dernier paragraphe, nous déterminons l'énergie d'interaction lacune-impureté en étendant le schéma utilisé pour l'interaction impureté-impureté au cas de potentiels non localisés sur le site des défauts. Nous calculons dans ce modèle l'énergie résultant de la perturbation du spectre électronique ; nous l'appliquons aussi bien au cas du nickel ferromagnétique (T=0°K) qu'à celui d'une matrice de nickel paramagnétique car les mesures de diffusion ne peuvent être valablement entreprises qu'à haute température (en pratique $T>T_{Curie}$). Nous pouvons ainsi mettre en évidence la variation d'énergie d'interaction entre un état paramagnétique et un état ferromagnétique.

1. Impuretés de transition et de métaux nobles dans le nickel

La structure électronique des alliages à base de nickel, avec les éléments de la première série de transition, a été discutée qualitativement par Friedel (1958) et étudiée à partir de modèles simplifiés de structure de bandes (bandes paraboliques

traitées en liaisons fortes) en utilisant, soit la méthode de perturbation self-consistante (Gautier 1964, Hayashi et Shimizu 1969) pour de petites valeurs de $|Z|$, soit par la méthode de Koster Slater (Kanamori 1965, Moriya 1967, Campbell et Gomes (1967). Dans ce dernier cas, le potentiel $V^{\sigma}(r)$ introduit par l'impureté et son écran est supposé localisé sur la cellule de l'impureté ; il est alors déterminé par ses éléments de matrice entre orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ (orbitale atomique de symétrie i au site λ). Dans un environnement cubique les éléments de matrice au niveau de l'impureté $V_i^{\sigma} = \langle io|V^{\sigma}|io\rangle$ prennent deux valeurs suivant que i appartient à la représentation Γ'_{25} ou Γ_{12} ; si on néglige cette différence, le calcul est fait :

a) en supposant que $V^{\uparrow}-V^{\downarrow}$ est proportionnel à la variation de l'aimantation sur l'impureté,

b) en supposant réalisée la self-consistance sur la cellule de l'impureté (Kanamori 1965, Moriya 1967) ou en imposant que la charge totale déplacée soit égale à -Z (Campbell et Gomes 1967). Par ailleurs, Hayakawa (1967) a calculé la structure électronique de ces alliages à partir d'une structure de bandes d de Wakoh et Yamashita (1964). Le potentiel est déterminé à l'aide d'une méthode de mélange de configurations et la self-consistance est assurée sur la cellule centrale et ses premiers voisins. Cependant, les approximations utilisées pour la détermination du potentiel perturbateur et le fait que la règle de Friedel ne soit pas satisfaite posent le problème de la signification physique des solutions obtenues.

Dans ce paragraphe, nous appliquons la méthode de Koster et Slater au cas d'une structure de bande d traitée en liaisons fortes (Fletcher 1952) pour un potentiel d'impureté dépendant du spin et s'étendant jusqu'aux premiers voisins de l'impureté. Le potentiel d'impureté est supposé à symétrie sphérique aussi bien au niveau de l'impureté qu'au niveau de ses proches voisins. De plus, nous ne prendrons pas en compte les éléments de matrice du type $\langle io|V^{\sigma}|il\rangle$. Les éléments de matrice du potentiel d'impureté $V^{\sigma}(o) = \langle io|V^{\sigma}|io\rangle$ et $V^{\sigma}(1) = \langle il|V^{\sigma}|il\rangle$ sur le site central et sur ses douze plus proches voisins sont déterminés de

façon self-consistante en assurant les conditions suivantes :

1) la règle de Friedel est satisfaite

2) la self-consistance sur la cellule de l'impureté en tenant compte de l'extension et de la stabilité des couches d de l'impureté est satisfaite

3) $V^{\uparrow}(o)-V^{\downarrow}(o)$ et $V^{\uparrow}(1)-V^{\downarrow}(1)$ sont respectivement proportionnels à la variation de l'aimantation sur le site de l'impureté $\delta m(o)$ et sur ses proches voisins $\delta m(1)$. Nous supposerons en outre que la constante de proportionnalité (intégrale d'échange J) est la même -pour l'impureté et la matrice- et nous la relions explicitement au décalage des bandes $d^{\uparrow}$ et $d^{\downarrow}$.

Dans la première partie nous déterminons la charge déplacée par l'impureté en fonction des éléments de matrice du potentiel perturbateur $V^{\sigma}(o)$ et $V^{\sigma}(1)$. Dans la deuxième partie, nous relions $V^{\sigma}(o)$ à la variation du nombre d'électrons au niveau du site de l'impureté ainsi qu'aux paramètres caractérisant la variation des orbitales atomiques d'une série à l'autre. Pour ce faire, nous sommes amenés à définir un pseudo-potentiel car il est clair que l'application directe de la règle de Friedel ne permet pas de distinguer entre les trois séries de transitions. Les résultats obtenus sont présentés dans une dernière partie. Nous montrons que les couches d des alliages de nickel avec des impuretés présentant un Z>o (NiCu, NiZn, ...) sont pleines. Nous avons retrouvé dans le cas des alliages avec la première série de transition des résultats présentés par ailleurs à partir de structures de bandes différentes. Enfin, nous discutons la variation de la structure électronique des impuretés dissoutes dans le nickel en fonction de la stabilité et de l'extension des couches d.

1.1. Charge déplacée par l'impureté

La fonction de Bloch du métal pur est construite, dans le modèle des liaisons fortes à partir des cinq orbitales atomiques d :

$$(2.1.1)\quad \phi^{\sigma}_{mk}(r) = \frac{1}{N}^{1/2} \sum_{i,\lambda} a^{\sigma}_{mi}(k)\, e^{ikR_{\lambda}} |i\lambda\rangle$$

$|i\lambda\rangle$ est l'orbitale de symétrie i centrée sur le site λ.

De même, la fonction de Bloch de l'alliage est représentée par :

$$(2.1.2) \qquad \psi^{\sigma}_{mk}(r) = \frac{1}{N}^{1/2} \sum_{i,\lambda} A^{\sigma}_{i}(m,k,\lambda) \; |i\lambda\rangle$$

Nous négligerons les recouvrements des orbitales $|i\lambda\rangle$.

La variation du nombre d'électrons sur le site λ s'écrit :

$$(2.1.3) \qquad \delta_n{}^{\sigma}(\lambda) = \sum_{\ell=1}^{5} \sum_{\substack{m,k \\ \text{occupés}}} |A_{\ell}{}^{\sigma}(m,k,\lambda)|^2 - |a^{\sigma}_{m\ell}(k)|^2$$

En admettant que $V^{\sigma}_{i}(\lambda) = \langle i\lambda | V^{\sigma} | i\lambda \rangle$ est indépendant de i, la fonction d'onde diffusée s'exprime en fonction des paramètres $V^{\sigma}(o)$, $V^{\sigma}(1)$ et des éléments de matrice de l'opérateur de Green

$$(2.1.4) \qquad G^{o}_{i\ell}(E,\lambda,\mu) = \langle i\lambda \left| \frac{1}{E-H_o+i\delta} \right| \ell\mu \rangle$$

associé à l'hamiltonien Ho du cristal parfait (δ=+o). La symétrie de translation du métal pur entraîne que $G^{o}_{i\ell}(E,\lambda,\mu)$ ne dépend que de $\lambda-\mu$. Nous avons ainsi :

$$(2.1.5a) \qquad G^{o}_{i\ell}(E,\lambda=o) = (F_{\ell}(E) - i\pi n_{\ell}(E)) \; \delta_{i\ell}$$

car Ho est invariant sous les opérations du groupe ponctuel cubique ;

$$(2.1.5b) \qquad G^{o}_{i\ell}(E,\lambda) = (F_{i\ell}(\lambda) - i\pi n_{i\ell}(\lambda)),$$

où nous avons séparé dans $G^{o}_{i\ell}$ les parties réelles et imaginaires.

En posant $D_{\ell}{}^{\sigma}(\lambda) = 1 - V^{\sigma}(\lambda) \; G^{o}_{\ell}(E)$ on obtient, en négligeant (car ils sont petits) les termes en $V^{\sigma}(1)$ dans l'expression donnant $\delta n^{\sigma}(o)$:

$$(2.1.6) \qquad \delta n^{\sigma}(o) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{5} \mathrm{Im} \int^{E_F} dE \; G^{o}_{\ell}(E) \left\{ \frac{1}{D_{\ell}{}^{\sigma}(o)} - 1 \right\}$$

La variation du nombre d'électrons de spin σ sur les douze premiers voisins est donnée par :

$$(2.1.7) \qquad \delta n^{\sigma}(1) = \delta n_o{}^{\sigma}(1) + \delta n_1{}^{\sigma}(1)$$

$$(2.1.7a) \qquad \delta n_o^\sigma(1) = -\frac{1}{\pi} \sum_{i,\ell,\lambda} \mathrm{Im} \int^{E_F} dE \, \frac{G^o_{i\ell}(\lambda) V^\sigma(o) G^o_{\ell i}(\lambda)}{D^\sigma_\ell(\lambda)}$$

$$(2.1.7b) \qquad \delta n_1^\sigma(1) = -\frac{12}{\pi} \sum_{\ell=1}^{5} \mathrm{Im} \int_{-\infty}^{E_F} dE \, G^o_\ell(E) \left\{ \frac{1}{D_\ell{}^\sigma(1)} - 1 \right\}$$

Ces relations ont été obtenues en ne retenant que les termes linéaires en $V^\sigma(1)$. Cette approximation sera faite tout au long du chapitre II.

Après avoir déterminé la variation de charge locale, nous déterminons la charge totale déplacée par les états d'énergie $E'<E$ et pour un spin σ par le potentiel d'impureté. Le nombre d'états déplacés est donné par (Lifshitz 1964) :

$$(2.1.8) \qquad Z^\sigma(E) = -\frac{1}{\pi} \arg \det |1 - V^\sigma G^o|$$

La détermination du déterminant d'ordre 65 est immédiate. En utilisant la linéarité sur V(1) on obtient

$$(2.1.9) \qquad Z^\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{5} \mathrm{arctg} \frac{-\pi V^\sigma(o) n_i(E)}{1 - V^\sigma(o) F_i(E)} - 12\, V^\sigma(1) \sum_{i=1}^{5} n_i(E) + \frac{1}{\pi} V^\sigma(1) \sum_{i,\ell,\lambda} \mathrm{Im} \frac{G^o_{i\ell}(\lambda) V^\sigma(o) G_{\ell i}(\lambda)}{D_i{}^\sigma(o)}$$

Le nombre d'états déplacés est relié à la différence de valence métal-impureté par la règle de Friedel :

$$(2.1.10) \qquad Z = \sum_\sigma Z^\sigma(E_F).$$

1.2. Relation entre le potentiel et la charge déplacée - Pseudopotentiel

Le comportement des alliages à base de nickel avec des éléments des trois séries de transition est différent d'une série à l'autre. Cette différence ne pouvant être prévue directement par la règle de Friedel où le seul paramètre (la différence de valence matrice-impureté) est indépendant de la série de transi-

tion, nous sommes amenés à introduire un pseudopotentiel W_p dont les éléments de matrice dans la base complète des orbitales atomiques $|i\lambda\rangle$ dépendront de la série de transition considérée.

Nous nous limitons à l'étude d'une bande en liaisons fortes issue d'orbitales atomiques non dégénérées ; le cas plus général se traite de façon identique sans autre difficulté (Gautier 1964). La fonction de Bloch $\phi_k(r)$ du métal pur est construite à partir des orbitales atomiques $\overline{\phi}\lambda(r)$:

$$\phi_k(r) = 1/\sqrt{N} \sum_\lambda e^{ik\lambda} \overline{\phi}_\lambda(r) \qquad (2.1.11)$$

Le potentiel de réseau $\overline{V}_R(r)$ est la superposition des potentiels atomiques $\overline{V}_\lambda^{at}$ centrés sur les sites λ :

$$\overline{V}_R(r) = \sum_\lambda V_\lambda^{at}(r) \qquad (2.1.12)$$

La fonction $\overline{\phi}$ est alors solution propre de l'hamiltonien $H_o^{at} = -\frac{\Delta}{2} + \overline{V}^{at}(r)$ d'énergie $\overline{E}$.

De la même façon, à chaque fonction propre $\phi_k(r)$ du métal pur correspond une fonction propre $\psi_k(r)$ du métal pur perturbé par une impureté située à l'origine des axes. Celle-ci est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\phi\lambda$

$$\psi_k(r) = 1/\sqrt{N} \sum_\lambda A_\lambda(k)\phi_\lambda(r) \qquad (2.1.13)$$

Le potentiel de réseau est donné par :

$$V_R(r) = \overline{V}_R(r) + V_p(r) = \sum_\lambda V_\lambda^{at}(r) \qquad (2.1.14)$$

Les potentiels $V_\lambda^{at}(r)$ dépendent du site λ ; les fonctions $\phi_\lambda(r)$ sont solutions propres de H_λ^{at} :

$$H_\lambda^{at}\phi_\lambda(r) = \left(-\frac{\Delta}{2} + V_\lambda^{at}(r)\right)\phi_\lambda(r) = E_\lambda\phi_\lambda(r)$$

Ces fonctions d'onde correspondent à la fonction $\overline{\phi}$ dans la limite d'un potentiel d'impureté nul ($V_p(r) = 0$).

L'approximation des liaisons fortes, sous sa forme la plus simple suppose que les fonctions ϕ_λ sont orthogonales ; elle remplace la résolution de l'équation de Schrödinger que satisfait ϕ_k par un système d'équations aux différences :

$$(2.1.15) \qquad (E(k) - E_\lambda - \alpha_\lambda)A_\lambda(k) = \sum_{\mu \neq \lambda} \beta_{\lambda\mu} A_\mu(k)$$

où les quantités α_λ et $\beta_{\lambda\mu}$ sont définies par

$$\alpha_\lambda = \langle \phi_\lambda | V_R(r) - V_\lambda^{at}(r) | \phi_\lambda \rangle$$

$$\beta_{\lambda\mu} = \langle \phi_\lambda | V_R(r) - V_\mu^{at}(r) | \phi_\mu \rangle$$

Nous ferons un certain nombre d'hypothèses simplificatrices basées sur le fait que la longue portée des forces de Coulomb implique que la neutralité est pratiquement réalisée sur chaque cellule atomique de l'alliage. Nous supposerons donc que les écarts à la neutralité dans chaque cellule peuvent être traités comme une perturbation. Les hypothèses de notre calcul sont les suivantes :

1) les fonctions ϕ_λ sont les fonctions d'onde correspondant à l'atome situé en λ supposé dans l'état neutre et avec la même configuration s que dans l'alliage :

$$(2.1.16) \qquad \phi_\lambda = \overline{\phi}_\lambda \qquad \lambda \neq 0$$

$$\phi_\lambda = \phi_I \qquad \lambda = 0$$

2) Les énergies E_λ sont déterminées par un calcul de perturbation au premier ordre par rapport à la neutralité.

Nous nous plaçons dans un modèle de Hartree Fock Slater : au potentiel de Hartree nous devons ajouter un terme $V_\lambda^{FS}(r)$ fonction de la densité électronique sur le site λ : $(V_\lambda^{F.S.}(r) \alpha \ n(\lambda)^{1/3})$ et dont les éléments de matrice dans la base des orbitales atomiques seront J ou $\overline{J}$ suivant qu'ils seront relatifs à l'impureté ou à la matrice. Par raison de clarté, nous présentons les calculs dans l'approximation de Hartree où le potentiel atomique sur le site λ s'écrit :

$$(2.1.17) \qquad V_\lambda^{at}(r) = v_{c\lambda}(r) + n(\lambda)V_\lambda(r) \ ;$$

$v_{c\lambda}(r)$ est le potentiel du coeur λ et $V_\lambda(r)$ représente le potentiel de Coulomb créé par la distribution de charge $\phi_\lambda(r)$:

$$V_\lambda(r) = \int \frac{|\phi_\lambda(r')|^2}{|r-r'|} dr'$$

Soit $\delta n(\lambda)$ la variation du nombre d'électrons d sur le site λ ; pour $\lambda \neq 0$ nous avons immédiatement :

$$E_\lambda = \bar{E} + \bar{U}\ \delta n(\lambda) \qquad (2.1.18)$$

où $\bar{U}$ correspond à l'intégrale de Coulomb intraatomique relative au métal pur.

Pour $\lambda = 0$ l'orbitale atomique de l'impureté $\phi_I(r)$ est solution de :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_I^{at}(r)\right] \phi_I(r) = E_I \phi_I(r) \qquad (2.1.19)$$

Elle a été choisie de telle façon que l'atome d'impureté soit dans l'état neutre. Nous obtenons ainsi :

$$E_o = E_I + U_I(\delta n(o)-Z) \qquad (2.1.20)$$

où U_I est l'intégrale de Coulomb intra-atomique au niveau de l'impureté : $U_I = \langle \phi_I \phi_I | \frac{1}{r} | \phi_I \phi_I \rangle$.

En ne retenant que les intégrales de Coulomb à un centre par rapport à l'impureté, nous obtenons immédiatement :

$$\begin{aligned} E_o + \alpha_o &= \bar{E} + \bar{\alpha} + \delta\varepsilon o + U_I\ (\delta n(o)-Z) \\ \delta\varepsilon o &= E_I - \bar{E} \\ E_\lambda + \alpha_\lambda &= \bar{E} + \bar{\alpha} + \delta n(\lambda)\ \bar{U} \\ \beta_{\lambda\mu} &= \bar{\beta}_{\lambda\mu} \end{aligned} \qquad (2.1.21)$$

Dans le cas classique, où les fonctions d'onde atomiques associées au métal pur $\bar{\phi}_\lambda$ sont supposées identiques aux fonctions ϕ_λ associées à l'alliage, la résolution des équations aux différences (2.1.15) est équivalente à la résolution du problème de diffusion des électrons par le potentiel V_p, les composantes $A_\lambda(k)$ étant les composantes de $|\psi_k\rangle$ ($A_\lambda(k) = \langle \bar{\phi}_\lambda | \psi_k \rangle$) suivant le système complet $\left\{\bar{\phi}_\lambda\right\}$.

Dans le cas présent, le système ϕ_λ dépend de la structure électronique de l'alliage et la méthode précédente n'est plus valable. Nous pouvons cependant généraliser cette méthode et tenir compte de la différence des systèmes $\left\{\phi_\lambda\right\}$ et $\left\{\bar{\phi}_\lambda\right\}$ en introduisant

une pseudofonction $|\Phi_k\rangle$ et un pseudopotentiel W_p. Les coefficients $A_\lambda(k)$ de (2.1.15) sont alors considérés comme les composantes $\langle\bar{\Phi}_\lambda|\Phi_k\rangle$ de la pseudofonction :

$$(2.1.22) \qquad |\Phi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\lambda A_\lambda(k)|\bar{\Phi}_\lambda\rangle$$

suivant le système complet de fonctions atomiques non perturbées $\{\bar{\Phi}_\lambda\}$; le pseudopotentiel d'impureté W_p défini par :

$$(2.1.23) \qquad (H_o+W_p)|\Phi_k\rangle = E(k)|\Phi_k\rangle$$

est le potentiel tel que H_o+W_p admette dans la variété $\{\bar{\Phi}_\lambda\}$ pour fonctions propres d'énergie E(k) les pseudofonctions $|\Phi_k\rangle$. L'introduction de ce pseudopotentiel permet d'utiliser la théorie de la diffusion pour déterminer $|\Phi_k\rangle$ et ses composantes. $A_\lambda(k)$ sur $\{\bar{\Phi}_\lambda\}$; cette résolution a le mérite d'être plus physique que la résolution directe des équations (2.1.15), le potentiel W_p contenant à la fois l'effet direct de l'impureté (i.e. V_p) et l'effet lié à la modification d'extension et de stabilité des couches Φ_λ. Une simple identification de (2.1.23) écrite sous forme d'équation aux différences avec (2.1.15) détermine W_p dans l'espace $\{\bar{\Phi}_\lambda\}$:

$$(2.1.24) \qquad \langle\bar{o}|W_p|\bar{o}\rangle = \delta\varepsilon o + U_I(\delta n(o)-Z)$$

En fait, il est immédiat de s'assurer que ce terme n'est autre que V(o) défini au § 1.1.

Dans l'approximation de Hartree Fock Slater, nous obtenons :

$$(2.1.25) \qquad V^\sigma(o) = \delta\varepsilon_o+U(\delta n^{\uparrow}(o)+\delta n^{\downarrow}(o)-Z)-J\delta n^\sigma(o)$$

où $\delta\varepsilon o$ et U sont des paramètres reliés respectivement à la différence des niveaux atomiques entre la matrice et l'impureté et à l'intégrale de Coulomb intra-atomique sur le site de l'impureté. Nous supposerons explicitement que l'intégrale d'échange au niveau de la matrice et de l'impureté sont égales. J est alors donné par le décalage des bandes d de spins opposés.

Ce calcul s'étend au cas où il existe plusieurs orbitales d pourvu que l'on suppose que les intégrales de Coulomb intra-

atomiques Umm' entre orbitales différentes soient égales. Cette approximation est valable tant qu'il n'y a pas découplage d'orbite (Coqblin et Blandin (1968).

1.3. Résultats

En résolvant de façon self-consistante les équations (2.1.6) (2.1.7),(2.1.10), (2.1.25) et(2.1.26)

$$(2.1.26) \quad V^{\uparrow}(1) + J/12\ \delta n^{\uparrow}(1) = V^{\downarrow}(1) + J/12\ \delta n^{\downarrow}(1),$$

nous obtenons plusieurs solutions. La non unicité nous a amené à déterminer la solution physique à l'aide d'un calcul d'énergie. Nous avons déterminé l'énergie des diverses solutions dans un modèle de Hartree Fock Slater où nous n'avons pas pris en compte les termes dépendant de J(J<<U). La variation d'énergie, résultant de la substitution d'une impureté, s'écrit sous la forme suivante (pourvu qu'on ne garde que les éléments de matrice intra-atomique du potentiel d'interaction électron-électron) :

$$(2.1.27) \quad \Delta E = \Delta E_{cin} - \Delta W$$

$$\Delta E = \int^{EF} E\,\delta n(E)\,dE$$

$$\Delta W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m' \\ \lambda\sigma}} Umm'(\lambda)\, n_{m\sigma}(\lambda)\left[n_{m',\sigma}(\lambda) + n_{m',-\sigma}(\lambda)\right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,m' \\ \sigma\lambda}} \bar{U}_{mm'}(\lambda)\, \bar{n}_{m\sigma}(\lambda)\left[\bar{n}_{m',\sigma}(\lambda) + \bar{n}_{m',-\sigma}(\lambda)\right]$$

où les quantités présentées avec une barre correspondent aux quantités associées au métal pur. Nous avons utilisé les notations suivantes :

- $\delta n(E) = \sum_{\sigma} (dZ(E)/dE)$ est la variation de densité d'états totale ;
- $n_{m\sigma}$ est le nombre d'électrons de spin σ occupant l'orbitale atomique $|m\lambda\rangle$;
- $U_{mm'}(\lambda)$ est le terme intra-atomique de Coulomb entre orbitales $/m\lambda>$.

Nous faisons les approximations suivantes :

$$U_{mm'}(\lambda) = U(\lambda) \begin{cases} U \text{ pour } \lambda = 0 \\ \overline{U} \text{ pour } \lambda \neq 0 \end{cases}$$

(2.1.28)

$$n_{m\sigma}(\lambda) = 1/5\ n^{\sigma}(\lambda),$$

$n^{\sigma}(\lambda)$ est le nombre d'électrons, par spin, sur le site λ

(2.1.29) $$n^{\sigma}(\lambda) = \overline{n}^{\sigma}(\lambda) + \delta n^{\sigma}(\lambda)$$

$\delta n^{\sigma}(o)$ est donné par (2.1.6) et $\delta n^{\sigma}(\lambda)$ pour $\lambda \neq 0$ est traité en perturbation ; en tenant compte de la relation d'écran :

(2.1.30) $$\sum_{\lambda,\sigma} \delta n^{\sigma}(\lambda) = Z,$$ nous obtenons

(2.1.31) $$\Delta W(\lambda \neq 0) = \overline{U}(\overline{n}^{\uparrow} + \overline{n}^{\downarrow})(Z - \sum_{\sigma} \delta n^{\sigma}(o))$$

Pratiquement, ainsi que nous l'avons vérifié, la solution la plus stable est la solution qui assure le mieux la neutralité locale.

Nous avons calculé la structure électronique des alliages de nickel avec les éléments de la première série de transition et avec le cuivre. Les éléments de matrice du potentiel dépendent de deux paramètres $\delta\varepsilon o$ et U que nous avons pris égaux aux valeurs atomiques (Herman et Skillman 1963). En fait, ils en diffèrent en général par l'effet :

1) des corrélations intra et inter atomiques
2) de l'écran dû aux électrons s.

1.3.1. Alliages avec une valeur positive de Z

Dans le cas des alliages présentant une valeur positive de Z l'écran doit être étendu ainsi que le suggèrent les mesures de champ hyperfin (Asayama 1963). Puisqu'il n'y a que 0,55 trous d par atome de nickel, la charge Z ne peut être écrantée sur l'atome d'impureté seul. Les mesures de R.M.N. suggèrent que l'ensemble des trous a été repoussé au niveau du cuivre, de sorte que la couche d du cuivre dans le nickel est complète ; le reste de l'écran (i.e. Z-0,55) se faisant sur les premiers voisins du nickel. Un modèle de structure électronique des alliages NiCu, PdAg et PtAu a déjà été proposé (Froidevaux et al.

1964) : il consiste à supposer que le potentiel au niveau de l'impureté est infiniment attractif, les potentiels V(l) étant traités comme des perturbations. Les résultats que nous avons obtenus pour NiCu sont les suivants (tableau 2.1) :

Tableau 2.1 : Potentiel perturbateur et variation du nombre d'électrons sur l'impureté et ses proches voisins pour les alliages NiCu, NiZn, NiGa.

Z	1(Cu)	2(Zn)	3(Ga)
$\|V^{\downarrow}(0)\|$	attractif $\sim$8 eV	attractif $>$10 eV	attractif $>$10 eV
$\delta n(0)$	0.55	0.55	0.55
$V^{\downarrow}(1)$	répulsif $\sim$0.02 eV	attractif $\sim$-0.003 eV	attractif $\sim$-0.03 eV
$\delta n(1)$	+0.25	+0.9	+1.5
$\delta n_o(1)$	+0.82	+0.82	+0.82
$\delta n_1(1)$	-0.57	+0.10	+0.70

1) la solution self-consistante est unique,

2) le potentiel sur le site de l'impureté est très attractif de sorte que pratiquement tous les trous sont repoussés de la cellule centrale,

3) le fait que $V^{\downarrow}(o)$ soit très fortement attractif entraîne une accumulation d'électrons sur les premiers voisins de sorte que les potentiels $V^{\downarrow}(1)$ sont répulsifs,

4) la variation du nombre d'électrons sur les premiers voisins est positive et l'écran est à peu près total.

Dans le cas d'alliages avec une plus grande différence de charge($Z>1$) le potentiel sur les premiers voisins devient attractif, la charge déplacée par V(o) n'étant pas suffisante pour compenser la charge Z. L'écran devient de plus en plus étendu et l'approximation utilisée de moins en moins bonne.

1.3.2. Alliages à base de nickel avec la première série de transition

- Pour Z = -1, -2, -3 il n'existe que la solution sans état lié.
- Pour Z = -4 nous sommes en présence de deux solutions ; la plus stable est la solution d'état lié.
- Pour Z = -5 la solution avec état lié est unique.

Les résultats sur les impuretés de première série dans le nickel (Fig. 2.1) sont classiques ; ils appellent néanmoins les commentaires suivants :

1) le renversement de la variation de moment magnétique local apparaît pour les alliages de chrome et semble indépendant du modèle de bandes choisi (Campbell et Gomes 1967, Hayakawa 1967).

2) la variation du moment magnétique sur les voisins est du même signe que sur le site de l'impureté.

3) pour les alliages NiCr et NiV présentant un état lié nous obtenons un changement de moment magnétique sur l'impureté beaucoup plus important que ne l'indiquent les résultats de diffraction neutronique (Collins et Low 1965). Ce problème sera plus amplement discuté au chapitre 3.

1.3.3. Effet de période

L'étude de la variation de la structure électronique des alliages en fonction des paramètres $\delta\varepsilon_o$ et U permet de montrer l'existence d'un effet de période analogue à celui qui a été observé. En effet, il existe une différence sensible de U et $\delta\varepsilon_o$ pour les éléments de la première série de transition et pour ceux de la troisième série. Nous montrons que cet effet peut être suffisant pour extraire un état lié dans la troisième série pour des Z plus petits que dans la première série. Pour ce faire, nous étudions le domaine d'existence de diverses solutions qui sont, en général, une solution avec état lié (S.E.L.) et une solution ordinaire (S.N.L.). La figure 2.2 présente les résultats pour Z = -3, -4 ; nous voyons immédiatement que le plan ($\delta\varepsilon_o$, U) est séparé en deux domaines et qu'une augmentation de $\delta\varepsilon_o$ à U

constant, ou une diminution de U à $\delta\varepsilon_0$ constant favorise l'apparition d'une solution avec état lié. En fait, la solution physique retenue sera celle qui satisfait le mieux à la règle d'écran et présente la meilleure stabilité (énergie minimum). Les résultats sur les impuretés de troisième série de transition dans le nickel sont les suivants (Fig. 2.3).

1) Z = -1. Dans ce cas, nous avons deux types de solutions en présence, l'une avec état lié (SEL), l'autre ordinaire (SNL). Nous n'avons pu choisir valablement entre elles :

a) pour la SNL, le résultat est similaire au NiCo

b) en ce qui concerne la SEL il y a renversement du moment magnétique. La variation du moment magnétique qui est importante sur le site central tend à être augmentée de façon sensible quand on tient compte de cette variation sur les voisins.

2) Z = -2, -3. Nous avons deux solutions en présence ; la plus stable est la SEL.

3) Z = -4, -5. La seule solution (SEL) montre une variation de moment magnétique qui diminue quand |Z| augmente.

En comparant avec la figure donnée pour la première série de transition, nous constatons essentiellement deux différences :

1) le renversement du moment magnétique se produit pour des |Z| beaucoup plus petits dans la troisième série que dans la première série,

2) la localisation spatiale de l'état lié pour de petites valeurs de |Z| ne se résume pas au site central : ceci correspond en particulier au fait que, plus l'état lié est près du sommet de la bande $d^{\uparrow}$, plus son extension spatiale est grande (Friedel et al. 1966).

En fait, outre l'effet de taille (Deplanté et Blandin 1965) une théorie de l'effet de période doit tenir compte du couplage spin-orbite dans la nature de l'écran. (cf. chapitre 4).

2. Energie d'interaction entre deux impuretés dans une matrice de transition

De récents calculs ont permis la détermination de l'énergie d'interaction entre impuretés dans un modèle d'Anderson (Moriya-Caroli) ou de Wolff-Clogston (Inove et Moriya). Ces théories caractérisent l'impureté à l'aide de paramètres qui ne prennent pas en compte explicitement la structure de bandes de l'alliage ; de plus les approximations faites limitent leur validité à des impuretés à grande distance.

La méthode de Koster-Slater lorsqu'elle est écrite en liaisons fortes (Gautier et Lenglart 1965) peut s'étendre facilement au problème de deux impuretés en interaction dans un schéma où il n'est tenu compte que d'une orbitale atomique (Mann, Natta et Toulouse). L'énergie d'interaction provient dans ce cas du réarrangement électronique dans les bandes d.

Nous avons étendu le calcul de Natta et Toulouse au cas d'une structure de bandes d en liaisons fortes construite à partir de cinq orbitales $|i\lambda>$. Nous envisageons le cas de deux impuretés identiques en interaction situées à l'origine des coordonnées et en R ; noté 1. Le potentiel perturbateur est supposé à symétrie sphérique au niveau de chaque impureté et localisé sur les sites 0 et 1. En ne tenant pas compte des éléments de matrice $<i0|V|i1>$ (négligeables dans la mesure où $R\to\infty$) et en négligeant la différence entre Γ'_{25} et Γ_{12} il reste, pour un spin donné, deux éléments de matrice $V(0) = <i0|V|i0>$ et $V(1) = <i1|V|i1>$.

Dans la première partie, nous écrivons l'énergie d'interaction de deux impuretés dans un schéma de Hartree Fock Slater et pour une matrice paramagnétique. La détermination de cette énergie nécessite la connaissance des déphasages relatifs à une et deux impuretés. Nous appliquons notre modèle au cas d'impuretés identiques et proches voisines. Dans une deuxième partie, nous montrons que cette énergie d'interaction dépend de façon critique du remplissage de la bande d. Enfin, nous étendons notre modèle au cas d'alliages ferromagnétiques en tenant compte explicitement de la différence entre les potentiels $V^{\sigma}(\sigma=\uparrow,\downarrow)$.

2.1. Energie d'interaction de deux impuretés dans une matrice de transition paramagnétique

La détermination du déphasage consiste à écrire l'expression donnant le nombre d'états déplacés ($Z(E) = \frac{1}{\pi}\Sigma\delta^{\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi}\Sigma_{\sigma}$ arg det $(1-V^{\sigma}G^{o\sigma})$ dans la base $\{|io>, |il>\}$ A l'aide des approximations sur les éléments de matrice du potentiel d'impureté et des symétries sur les fonctions de Green, le déterminant 10x10 donnant $\delta(E)$ pour un spin se met, dans le cas d'impuretés proches voisines, sous la forme (Appendice C) :

$$(2.2.1.)\quad \delta_{tot}(E) = -\sum_{i=1}^{5} \arg\,(1-V(1)G_i^o(E)) - \arg\,\alpha_5 - \arg(\alpha_2\alpha_3 - C_2^2) - \arg(\alpha_1\alpha_4 - C_1^2)$$

avec

$$\alpha_j = 1-V(o)G_j^o(E) - V(o)V(1)\sum_{i} \frac{G_{ij}^o(R)G_{ji}^o(R)}{1-V(1)G_i(E)}$$

$$C_1 = -V(o)V(1)\left\{\frac{G_{11}^o(R)G_{41}^o(R)}{1-V(1)G_1^o(E)} + \frac{G_{41}^o(R)G_{44}^o(R)}{1-V(1)G_4^o(E)}\right\}$$

$$C_2 = -V(o)V(1)\left\{\frac{G_{22}^o(R)G_{32}^o(R)}{1-V(1)G_2^o(E)} + \frac{G_{32}^o(R)G_{33}^o(R)}{1-V(1)G_3^o(E)}\right\}$$

$G_i^o(E)$ et $G_{ij}^o(R)$ sont les éléments de matrice de G^o respectivement entre orbitales di sur le même site et entre orbitales di distantes de R.

La règle d'écran de Friedel, dans le cas de deux impuretés identiques ($V_{(o)}=V_{(1)}=V$) implique que l'élément de matrice V est différent de l'élément de matrice V_o localisé au niveau d'une impureté isolée. En effet, si une impureté isolée introduit un déphasage $\delta(E)$ on doit avoir d'après la règle de Friedel :

$$(2.2.2)\qquad \delta_{tot}(E_F) = 2\delta(E_F).$$

L'énergie d'interaction entre deux impuretés identiques est donnée (Natta et Toulouse 1967), en supposant qu'il n'y a pas d'états liés, par la relation :

$$(2.2.3)\quad E = -\frac{2}{\pi}\int^{E_F}\left[\delta_{tot}(E)-2\delta(E)\right] - (\Delta v\, n_o + V_o^{ecr}\,\Delta n)$$

où $\Delta v = V-V_o$, V_o^{ecr} est l'élément de matrice du potentiel dû à l'écran pour une impureté isolée, n_o le nombre d'électrons sur l'impureté isolée et Δn la variation du nombre d'électrons due à l'interaction. La forme générale des termes de Coulomb permet d'écrire :

$$(2.2.4.) \qquad \Delta v\, n_o = V^{ecr}\, \Delta n$$

Cette dernière relation est immédiate : Soit une impureté isolée avec une densité de charge $n_o(r)$ et son potentiel d'écran $V_o^{ecr}(r) = \int \frac{n_o(r')}{|r-r'|}\, dr'$. La présence d'une autre impureté dans son entourage amène une modification de l'écran et transforme $V_o^{ecr}(r)$ en $V^{ecr}(r)$, $n_o(r)$ en $n(r)=n_o(r)+\Delta n(r)$. La variation de l'énergie électron-électron s'écrit alors :

$$(2.2.5.) \quad \Delta W_{el-el} = -1/2 \int n(r)V^{ecr}(r)^{dr} + 1/2 \int n_o r) V_o^{ecr}(r)_{dr}$$

et, en nous limitant aux termes du premier ordre

$$(2.2.6.) \quad \Delta W_{el-el} = -1/2 \int n_o(r)(V^{ecr}_{(r)} - V_o^{ecr}(r) dr - 1/2 \int n(r) V_o^{ecr}(r)_{dr}$$

Chacun de ces termes s'écrit $1/2 \int n_o(r) \frac{1}{|r-r'|} \Delta n(r')\, dr dr'$

et nous retrouvons (2.2.4.) en faisant l'hypothèse de puits carré. Remarquons que $\Delta v = V^{ecr} - V_o^{ecr}$ car le potentiel extérieur est le même pour l'impureté isolée et pour l'impureté en interaction.

Dans le cas où la distance R tend vers l'infini, la relation (2.2.3.) se simplifie (Natta et Toulouse) et nous obtenons :

$$(2.2.7) \quad \Delta E_{R\infty} = -\frac{2}{\pi} \int^{E_F} \left[\delta^{R\infty}_{tot}(E) - 2\delta(E) \right] dE$$

où $\delta^{R\infty}_{tot}$ est le déphasage calculé en faisant $V=V_o$.

2.2. Etude qualitative de l'énergie d'interaction de deux impuretés identiques et proches voisines dans une matrice paramagnétique

Pour estimer l'ordre de grandeur des interactions entre impuretés, nous avons été amené à choisir une méthode simple pour traiter les électrons 'd' dans le réseau parfait. La méthode la

plus simple est l'approximation des liaisons fortes qui donne une valeur semi-quantitative pour l'énergie de cohésion (Friedel 1969). Comme le calcul de l'énergie ne dépend pas sensiblement du détail de la densité d'états et de la structure de réseau nous avons utilisé la structure de bandes du nickel de Fletcher (1952) et fait varier le remplissage. Etant donné la différence entre la forme générale des densités d'états pour les alliages cubiques centrés et cubiques à faces centrées les résultats ne sauront avoir de signification quantitative : cependant, nous pouvons ainsi représenter qualitativement l'énergie d'interaction de deux impuretés dans une matrice de transition.

Sur la figure 2.4. nous avons représenté, pour un remplissage donné et par spin, l'énergie d'interaction (2.2.3.) entre deux impuretés en fonction du potential perturbateur V_o. Cette figure montre que l'énergie d'interaction est très sensible à la position du niveau de Fermi. Sur la figure 2.5. nous avons représenté la décomposition de l'énergie d'interaction en énergie cinétique représentée par la différence des déphasages et

en énergie potentielle.

Ces figures appellent les commentaires suivants :

(i) l'énergie d'interaction est la différence de deux termes qui peuvent être, dans certains cas, très voisins et l'on ne peut négliger le terme d'énergie potentielle afin d'avoir une limite asymptotique en R^{-3} (Natta et Toulouse 1967).

(ii) qualitativement, les résultats (2.2.3.) et (2.2.7.) sont équivalents ; une différence de 15% est la maximum que nous ayons obtenu,

(iii) nous observons une forte dépendance de l'énergie d'interaction avec le remplissage (Fig. 2.4).

2.3. Application aux alliages à base de nickel

2.3.1. Equation de l'énergie d'interaction de deux impuretés dans un ferromagnétique fort

Dans ce paragraphe nous étendons le modèle du paragraphe 2.1. au cas d'un ferromagnétique fort. Nous nous limitons expressément au cas de petites perturbations car, dans le cas où un état lié est extrait au-dessus de la bande $d^{\uparrow}$, celui-ci est fort mal traité car nous avons négligé tout effet d'hybridation s-d.

Nous donnons d'abord les définitions de quelques grandeurs que nous allons utiliser :

$n_o^{\sigma}(r)$ est la densité électronique de spin σ au niveau de l'impureté isolée,

$n^{\sigma}(r)$ est la densité électronique de spin σ au niveau de l'impureté en interaction

$\Delta n^{\sigma}(r)$ est la variation de densité électronique de spin σ dû à l'interaction impureté-impureté :

$$n^{\sigma}(r) = n_o^{\sigma}(r) + \Delta n^{\sigma}(r) \qquad (2.2.8.)$$

Nous définissons par n_o^{σ}, n^{σ} et Δn^{σ} les quantités précédentes intégrées sur la cellule de l'impureté. Nous définissons également les éléments de matrice du potentiel d'impureté :

V_o^{σ} est l'élément de matrice intra atomique de spin σ au niveau de l'impureté isolée.

V^{σ} est l'élément de matrice intra atomique de spin σ au niveau de l'impureté en interaction.

Δv^{σ} est l'élément de matrice intra atomique de spin σ du potentiel d'interaction impureté-impureté.

$$\Delta v^{\sigma} = V^{\sigma} - V_o^{\sigma} \qquad (2.2.9.)$$

Δv^{σ} est dû uniquement à une variation de charge d'écran car la perturbation extérieure est la même pour V^{σ} et V_o^{σ} .

Pour une impureté isolée, occupant le site O, nous appelons δn_o^{σ} la variation du nombre d'électrons de spin σ sur son site . Dans le cas d'impuretés en interaction situées en O et 1, la variation du nombre d'électrons -par rapport au métal pur- en. O(ou 1), δn^{σ} est relié à δn_o^{σ} par :

$$\delta n^{\sigma} = \delta n_o^{\sigma} + \Delta n^{\sigma} \qquad (2.2.10.)$$

$V_o^{\downarrow}$ est déterminé en écrivant que l'écran est total dans la bande $\downarrow$ (pas d'états liés). $V^{\downarrow}$ est déterminé en écrivant la règle d'écran (cf. 2.2.2.)

$$\delta_{tot}^{\downarrow}(E_F) = 2\delta^{\downarrow}(E_F) \qquad (2.2.11)$$

$V_o^{\uparrow}$ et $V^{\uparrow}$ sont reliés à $V_o^{\downarrow}$ et $V^{\downarrow}$ par la relation classique :

$$\begin{aligned} V_o^{\uparrow} &= V_o^{\downarrow} + J\delta n_o^{\downarrow} \\ V^{\uparrow} &= V^{\downarrow} + J\delta n^{\downarrow} \end{aligned} \qquad (2.2.12)$$

où $\delta n_o^{\uparrow}$ et $\delta n^{\uparrow}$ sont nuls (pas d'états liés) ; J a été pris égal à 0,65 eV (Hodges et al. 1966) et $\delta n^{\downarrow}$ est déterminé dans le paragraphe suivant.

L'énergie d'interaction entre deux impuretés dans une matrice ferromagnétique peut s'écrire dans l'approximation Hartree Fock Slater de la façon suivante :

$$\Delta E = \Delta E_c - \Delta W_{el-el} \qquad (2.2.13.)$$

$$\Delta E_c = -\frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int^{E_F} \left[\delta_{tot}^{\sigma}(E) - 2\delta^{\sigma}(E) \right] dE$$

$$\Delta W_{el-el} = \Delta W_{el-el}(\text{alliage}) - \Delta W_{el-el}(\text{matrice})$$

où ΔW_{el-el} représente les termes de Coulomb et d'échange qui ont

été comptés deux fois dans les sommes des énergies à un électron.

En nous limitant aux termes intra-atomique, $\Delta W_{el-el}(alliage)$ peut s'écrire :

$$\Delta W_{el-el}(alliage)=2x\frac{1}{2}\left[\int n^{\uparrow}(r)+n^{\downarrow}(r)\ dr \int \frac{n^{\uparrow}(r')+n^{\downarrow}(r')dr'}{|r-r'|}\right.$$

(2.2.14.)

$$\left. -J(n^{\uparrow 2}+n^{\downarrow 2})\right]$$

ΔW_{el-el} se met alors sous la forme ci-dessous si on se limite aux termes du premier ordre :

$$\Delta W_{el-el} = \int \left(n_o^{\uparrow}(r)+n_o^{\downarrow}(r)\right) dr \int \frac{\Delta n^{\uparrow}(r')+\Delta n^{\downarrow}(r')\ dr'}{|r-r'|}$$

(2.2.15.)

$$+ \int (n_o^{\uparrow}(r')+n_o^{\downarrow}(r') \int \frac{\Delta n^{\uparrow}(r)+\Delta n^{\downarrow}(r)\ dr'}{|r-r'|}$$

$$-2J(n_o^{\uparrow}\Delta n^{\uparrow}+n_o^{\downarrow}\Delta n^{\downarrow})$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$2(\Delta v^{\uparrow}_{Coulomb}+\Delta V^{\downarrow}_{Coulomb})(n_o^{\uparrow}+n_o^{\downarrow})$$

$$-2J(n_o^{\uparrow}\Delta n^{\uparrow}+n_o^{\downarrow}\Delta n^{\downarrow})$$

En tenant compte du fait que l'élément de matrice du potentiel d'interaction s'écrit

(2.2.16.) $$\Delta v^{\sigma} = \Delta v^{\uparrow}_{Coulomb}+\Delta v^{\downarrow}_{Coulomb}-J\Delta n^{\sigma}$$

nous obtenons :

(2.2.17) $$\Delta W_{el-el}=(n_o^{\uparrow}+n_o^{\downarrow})(\Delta v^{\uparrow}+\Delta v^{\downarrow})+J\Delta n^{\uparrow}(n_o^{\downarrow}-n_o^{\uparrow}) + J\Delta n^{\downarrow}(n_o^{\uparrow}-n_o^{\downarrow})$$

Dans le cas paramagnétique nous retrouvons la formule du § 2.1. Dans le cas d'un ferromagnétique fort où $\Delta n^{\uparrow}=0$, la formule se réduit à :

(2.2.18). $$\Delta W_{el-el}=(n_o^{\uparrow}+n_o^{\downarrow})(\Delta v^{\uparrow}+\Delta v^{\downarrow})+J\Delta n^{\downarrow}(m-\delta n_o^{\downarrow})$$

où m est le moment magnétique de la matrice.

Finalement l'énergie d'interaction de deux impuretés dans un ferromagnétique fort est donnée par :

$$\Delta E = -\frac{1}{\pi}\sum_{\sigma}\int^{E_F}\left[\delta^{\sigma}_{tot}(E)-2\delta^{\sigma}(E)\right]dE$$

(2.2.19.)

$$-(n_o^{\uparrow}+n_o^{\downarrow})(\Delta v^{\uparrow}+\Delta v^{\downarrow})-J\Delta n^{\downarrow}(m-\delta n_o^{\downarrow})$$

Dans le calcul de l'énergie d'interaction on doit tenir compte de la bande $d^{\uparrow}$ bien que la variation du nombre d'électrons soit nulle. Cela provient du fait que l'introduction d'une impureté perturbe la densité électronique locale et il est clair d'après (2.2.19.) que cette contribution est en général, non nulle.

2.3.2. Variation du nombre d'électrons sur le site O résultant de l'interaction avec une impureté sur le site l

La variation du nombre d'électrons sur le site O, Δn résultant du couplage de deux impuretés est donnée par :

$$\Delta n = n(\text{paire}) - n_o$$

$$n_o = \sum_{\ell=1}\int^{E_F}\frac{n_\ell(E)dE}{(1-F_\ell(E)V_o)^2+(\pi n_\ell(E)V_o)^2}$$

(2.2.20.)

$$n^{\sigma}(\text{paire}) = \sum_{\ell=1}\sum_{\substack{m,k\\ \text{occupés}}}\left|A^{\sigma}_{\ell}(m,k,O)\right|^2$$

$A^{\sigma}_{\ell}(m,k,O)$ est déterminé par les équations de Koster Slater (cf. In-22) :

$$A^{\sigma}(m,k,\lambda)=a_{m\ell}(k)\exp(ik\lambda)+\sum_{\substack{i.j\\ \nu.\mu}} G^{o\,\sigma}_{i\ell}(E,\lambda-\mu)\langle i\nu|V^{\sigma}|j\mu\rangle A^{\sigma}_{j}(m,k,\mu) \qquad (2.2.21.)$$

Nous omettons l'indice de spin car seule la bande $\downarrow$ participe à l'écran. En posant

$$d_\ell = \frac{a_{m\ell}(k)}{1-V(O)G_\ell(E)} + \sum_i \frac{G^{o}_{i\ell}(-R)V(1)a_{m}i(k)e^{ikR}}{(1-V(O)G_\ell(E))(1-V(1)G_i(E))}$$

(2.2.22.)

$$\alpha_{i,\ell,j} = \frac{G^{o}_{i\ell}(-R)G^{o}_{ji}(R)V(1)V(O)}{(1-V(O)G^{o}_{\ell}(E))(1-V(1)G^{o}_{i}(E))} \quad ,$$

nous obtenons :

$$B(E)A(m,k,O) = D(m,k)$$

(2.2.23.)

$$B_{\ell j} = \delta_{\ell j} - \sum_i \alpha_{i,\ell,j}.$$

Le nombre d'électrons sur l'impureté au site O en présence d'une impureté sur le site 1 s'écrit :

$$(2.2.24.) \qquad n(\text{paire}) = \sum_{\ell=1}^{5} \sum_{\substack{m,k \\ \text{occupés}}} \sum_{p,p'} B^{-1}_{\ell p} B^{-1*}_{\ell p'} d_p d^*_{p'}$$

comme $B^{-1}_{\ell p}$ est indépendant de m et k nous pouvons les extraire de $\Sigma_{m,k}$ et en transformant cette somme en intégrale, nous obtenons :

$$\sum_{m,k} d_p d_{p'} = \int^{E_F} dE \left(\frac{n_p(E)\delta_{pp'}}{|1-G_p(E)V(0)|^2} \right.$$

$$+V^2(1) \sum_i \frac{G^o_{ip}(-R)G^{*o}_{ip'}(R)n_i(E)}{(1-V(0)G^o_p(E))(1-V(0)G^o_{p'}(E))^* |1-G^o_i(E)V(1)|^2}$$

$$(2.2.25.) \qquad \left. +V(1) \sum_i \frac{G^{*o}_{ip'}(R)n_{ip}(-R)(1-G^o_i(E)V(1)) + G^o_{ip}(-R)n_{ip'}(-R)(1-G^o_i(E)V(1))^*}{(1-G^o_{p'}(E)V(0))^*(1-G^o_p(E)V(0))|1-G^o_i(E)V(1)|^2} \right)$$

Les termes $B^{-1}_{\ell j}$ peuvent être déduits simplement dans le cas de deux impuretés identiques (V(0)=V(1)=V) et proches voisines en utilisant le tableau de Hayakawa (1967) donnant les symétries des fonctions de Green. Nous avons représenté $\Delta n^{\downarrow}$ sur la figure 2.6; $\Delta n^{\downarrow}$ est en fait égal à Δn car la variation du nombre d'électrons dans la bande pleine est nulle dans le cas où l'on ne considère que de petites perturbations n'extrayant pas d'états liés.

2.3.3. Résultats

Sur la figure 2.7., nous avons reporté la variation d'énergie d'interaction entre deux impuretés identiques et proches voisines en fonction du potentiel perturbateur $V_o^{\downarrow}$ pour une impureté isolée.

Nous avons essentiellement les résultats suivants :

- pour des impuretés de cobalt dans le nickel ΔE est négatif, (tendance à la ségrégation).
- pour deux impuretés de fer on a une énergie répulsive de l'ordre de 0.05 eV (tendance à l'ordre).

Le présent modèle n'est pas en accord avec les résultats d'une méthode de perturbation (Gautier 1964) basée sur l'évolution de la forme asymptotique de la variation de densité électronique :

$$\Delta E = Z_1 Z_2 V(r)$$

où $Z_1 Z_2$ sont deux charges dissoutes dans le métal et V(r) est le potentiel électrostatique créé par une charge unité. Cette méthode simple ne prévoit pas de changement de signe de l'énergie d'interaction. Les résultats expérimentaux pour le NiFe déduites de la température ordre-désordre (Gautier 1964) donnent

par contre pour l'énergie d'interaction, le même ordre de grandeur que celui que nous avons obtenu.

Le présent modèle a été principalement limité par le fait que

(i) nous n'avons pas tenu compte de l'hybridation s-d

(ii) nous nous sommes limités à des potentiels localisés ; il n'est pas évident que les termes croisés entre les impuretés 1 et 2 puissent être négligés.

Conclusion

Nous avons traité le problème de l'énergie d'interaction de deux impuretés dans une matrice de transition. Il est apparu clairement que le remplissage de la bande d était prépondérant dans une matrice paramagnétique. Nous avons montré que l'utilisation d'une méthode de perturbation basée sur l'évolution de la forme asymptotique de la variation de densité électronique était, même pour de petites valeurs de Z, sujette à caution. Par contre, nous avons trouvé des résultats analogues, dans le cas paramagnétique pour la formulation exacte et pour le développement asymptotique (qui néglige les termes d'ordre supérieur à $1/R^3$) de cette relation et celà même dans le cas d'impuretés proches-voisines. Nous avons obtenu, pour les alliages NiFe un bon ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et nous avons montré que la variation du nombre d'électrons sur la cellule de l'impureté due à l'interaction était faible tant qu'il n'y a pas d'états liés virtuels.

Ce calcul peut être aisément étendu en tenant compte de l'hybridation s-d au niveau de la matrice. Dans ce cas l'état résonant est à peu près correctement décrit et les équations précédentes restent valables (à part la condition $\delta n_{\downarrow}^{\uparrow}=o$ qui n'est plus strictement valable car la densité d'états $d_{\downarrow}^{\uparrow}$ au niveau de Fermi n'est plus égale à zéro (cf. chapitre III). Parlebas (1972) a calculé l'énergie d'interaction entre deux impuretés dans le cuivre ; pour ce faire il s'est servi du schéma d'interpolation de Mueller qui tient compte explicitement de l'hybridation s-d. Il a, en particulier retrouvé la forme asymptotique

en $\frac{\cos 2k_F R}{R^3}$ de Caroli (1967). Si, qualitativement, les deux résultats sont les mêmes, ils diffèrent quantitativement par un facteur 5 ; ce fait a été expliqué par la violation des règles de sélection de la symétrie cubique qui annulent un grand nombre de fonctions de Green G^o_{il} (cf. appendice C).

3. Energie de formation d'une monolacune

L'énergie de formation d'une lacune dans les métaux de transition peut être calculée, soit à partir de la méthode des moments (Gerl 1970), soit par un modèle proposé par Lannoo et Allan (1971). Tout effet de relaxation et de réarrangement atomique autour de la lacune est négligé dans ces schémas qui utilisent l'approximation des liaisons fortes. Dans la méthode de Gerl il n'est pas tenu compte de la self-consistance locale, c'est-à-dire qu'il n'a pas été fait usage de la règle de somme de Friedel ; dans l'autre méthode, la structure de bandes est construite à partir d'une seule orbitale d. Nous étendons ce dernier schéma à une structure de bandes issues de cinq orbitales d dans un métal ferromagnétique ou paramagnétique.

Dans une première partie, nous représentons la lacune par un élément de matrice localisé infiniment répulsif. La règle de Friedel n'étant pas satisfaite, on introduit une variation du niveau de Fermi. Dans ce modèle simple, nous pouvons aisément calculer l'énergie de formation d'une lacune en fonction du remplissage de la bande d. Dans une deuxième partie nous tenons compte explicitement de la règle d'écran de Friedel, c'est-à-dire qu'en plus de l'élément de matrice au niveau du site de la lacune V(o), nous tenons compte des éléments de matrice V(1) au niveau des premiers voisins. L'énergie de formation est alors calculée, dans l'approximation de Hartree-Fock-Slater et est appliquée au cas des métaux ferromagnétiques. Nous montrons, en particulier, qu'un bon ordre de grandeur peut être obtenu dans le cas du nickel.

3.1. Modèle de lacune non self-consistante

Nous développons ici un schéma simple qui nous permet de calculer l'énergie de formation d'une lacune en fonction du rem-

plissage de la bande d. Pour ce faire nous représentons la lacune par un potentiel infiniment répulsif sur son site ; celui-ci repousse le niveau atomique à l'infini et la densité d au niveau de la lacune est alors nulle. Le calcul n'étant pas self consistant, il introduit une variation de niveau de Fermi $E_F - E_F^o$ telle que, si on replace l'atome enlevé en surface -où l'on peut supposer que son état sera assez peu différent de son état en volume- on ait :

$$(2.3.1.) \qquad N\int^{E_F^o} n(E)dE = (N+1)\int^{E_F} n(E)dE + \int^{E_F} \delta n(E)dE$$

où n(E) et $\delta n(E)$ sont respectivement la densité d'états du cristal parfait et la variation de densité d'états due à la lacune :

$$(2.3.2.) \qquad \delta n(E) = \frac{d}{dE} Z(E)$$

La variation du niveau de Fermi étant de l'ordre N^{-1}, nous pouvons écrire, en négligeant les termes d'ordre supérieur :

$$(2.3.3.) \qquad N(E_F^o - E_F)n(E_F^o) = \int^{E_F^o} (n(E)+\delta n(E))\, dE$$

En négligeant les interactions électron-électron, l'énergie de formation s'écrit comme la différence des énergies à 1 électron du cristal parfait et du cristal perturbé où nous avons créé une lacune en plaçant un atome en surface ; on suppose que l'énergie de cohésion sera peu différente de l'énergie de cohésion en volume :

$$(2.3.4.) \qquad E_{FL} = (N+1)\int^{E_F} En(E)dE + \int^{E_F} E\delta n(E)dE - N\int^{E_F^o} En(E)dE$$

En négligeant les termes d'ordre N^{-1} et en tenant compte de (2.3.3.) on obtient :

$$(2.3.5.) \qquad E_{FL} = \int^{E_F^o} (E-E_F^o)\left[n(E)+\delta n(E)\right]dE \ ;$$

en intégrant par parties il vient :

$$(2.3.6.) \qquad E_{FL} = -\int^{E_F^o} \left[Z(E)+N(E)\right]dE$$

où N(E) est le nombre total d'électrons par atome du métal pur d'énergie inférieure à E.

Pour un spin donné σ l'énergie de formation s'écrit :

$$E_{FL}^{\sigma} = -\int^{E_F^o} \left[Z^{\sigma}(E)+N^{\sigma}(E) \right] dE \qquad (2.3.7.)$$

Les éléments de matrice au niveau du site de l'impureté $V^{\sigma}(o)$ étant infiniment répulsifs, la seule différence entre les deux bandes de spins différents est le remplissage de la bande.

La détermination numérique de l'énergie de formation de la lacune :

$$E_{FL} = E_{FL}^{\uparrow} + E_{FL}^{\downarrow}$$

est immédiate. En nous servant de la bande du nickel, nous pouvons déterminer l'énergie de formation d'une lacune en fonction du remplissage de la bande et ainsi donner une représentation qualitative de l'énergie de formation d'une lacune dans les métaux de première série de transition. La figure (2.8) représente cette énergie pour un spin. Nous retrouvons essentiellement les mêmes résultats que Lannoo et Allan (1971) à part la partie négative en haut de bande où le modèle utilisé ne semble pas adapté, car celà nous donne dans le cas du nickel une énergie négative, ce qui n'est évidemment pas physique.

Il apparaît clairement qu'un modèle élémentaire tel celui décrit ci-dessus ne permet pas de rendre compte de l'énergie de formation de lacune dans les métaux de fin de série de transition.

2.2. Modèle de lacune self-consistante

Nous développons ici un modèle dans lequel la règle de Friedel est satisfaite. L'élément de matrice du potentiel d'impureté au niveau de la lacune $V^{\sigma}(o)$ n'écrantant pas la bonne charge, il est nécessaire de tenir compte des éléments de matrice au niveau des premiers voisins $V^{\sigma}(1)$; ceux-ci sont traités en perturbation et la charge d'écran est alors donnée par (2.1.9.). Dans ce cas nous avons :

$$N(E_F) = -\sum_{\sigma} Z^{\sigma}(E_F) \; ; \qquad (2.3.8.)$$

$Z^{\circ}(E_F)$ se met, quand $V^{\circ}(o) \to \infty$ sous la forme d'une somme de deux termes $Z_1(E_F)$=constante et $Z_2(E_F)$ ne dépendant que de V(1).

L'énergie de formation de la lacune est la différence des énergies de Hartree Fock Slater pour le métal pur et pour le métal perturbé. Pour la calculer nous définissons, pour le métal pur, la densité électronique de l'électron $n_o(r_j)$ et le potentiel agissant sur cet électron et dû à tous les autres $V_o(r_j)$. Soient $n(r_j)$ et $V(r_j)$ les quantités correspondantes pour le métal perturbé ; on obtient ainsi (cas paramagnétique) :

$$E_{FL} = \sum_j E_j - \frac{1}{2} \sum_j \int n(r_j) V(r_j) dr_j - \sum_j E_j^o + \frac{1}{2} \sum_j \int n_o(r_j) V_o(r_j) dr_j \qquad (2.3.9.)$$

où E_j et E_j^o sont respectivement les énergies à 1 électron perturbée et non perturbée.

La contribution provenant de l'atome placé au site O dans le métal pur n'est pas prise en compte car nous supposons qu'elle s'annule avec une contribution similaire due à cet atome quand il est placé en surface.

La contribution électron-électron s'écrit, en tenant compte des relations :

$$n(r_j) = n_o(r_j) + \Delta n(r_j)$$

$$V(r_j) = V_o(r_j) + \Delta v(r_j),$$

$$\Delta W_{el-el} = \frac{1}{2} \int n_o(r_j) \Delta v(r_j) dr_j + \frac{1}{2} \int V_o(r_j) \Delta n(r_j) dr_j + \frac{1}{2} \int \Delta v(r_j) \Delta n(r_j) dr_j \qquad (2.3.10.)$$

En tenant compte de 2.2.6., et en remarquant que le troisième terme s'écrit $\frac{1}{2} Z_2(E_F) V^{ecr}(1)$ et est donc du second ordre en V(1), nous obtenons :

$$\Delta W_{el-el} = 12\, N(E_F)\, V^{ecr}(1) \quad ;$$

$V^{ecr}(1)$ est relié à V(1) par la relation :

$$V(1) = V^{ecr}(1) + \alpha \qquad (2.3.12.)$$

où α représente l'effet de la liaison coupée entre le site de la lacune et un premier voisin ; il est défini par α_λ (2.1.15.).

La différence des énergies à 1 électron est donnée par la relation 2.3.4. en faisant $E_F = E_F^o$:

$$\Delta E_C = \int^{E_F} E(n(E)+\delta n(E))dE \qquad (2.3.13.)$$

En intégrant par parties nous obtenons, en tenant compte de 2.3.8. :

$$\Delta E_C = -\int^{E_F} \left[N(E)+Z(E)\right]dE \qquad (2.3.14.)$$

L'énergie de formation de la lacune s'écrit alors :

$$E_{FL} = -\int^{E_F} \left[Z(E)+N(E)\right]dE - 12N(E_F)\left[V(1)-\alpha\right] \qquad (2.3.15.)$$

L'extension aux métaux ferromagnétiques est immédiate (cf. interaction impureté-impureté) ; nous obtenons :

$$E_{FL} = -\sum_\sigma \int^{E_F} \left(N^\sigma(E)+Z^\sigma(E)\right)dE$$
$$-12 \times \frac{1}{2}\left\{\left(V^\downarrow(1)+V^\uparrow(1)-2\alpha\right)\left(N^\uparrow(E_F)+N^\downarrow(E_F)\right)\right.$$
$$\left. + J\,\frac{\delta n^\downarrow(1)}{12}\left(N^\uparrow(E_F)-N^\downarrow(E_F)\right)\right\} \qquad (2.3.16.)$$

où $\delta n^\downarrow(1)$ est la variation du nombre d'électrons de spin $\downarrow$ sur les douze voisins de la lacune. Les éléments de matrice $V^\uparrow(1)$ du potentiel sont tirés de la relation (2.1.26.) :

$$V^\uparrow(1)+J/12\delta n^\uparrow(1) = V^\downarrow(1)+J/12\delta n^\downarrow(1)$$

Le problème est entièrement soluble si l'on se donne une valeur pour α. Lannoo et Allan (1971) ont montré que l'énergie de cohésion dans les métaux de transition s'exprimait dans l'approximation des liaisons fortes en fonction de deux éléments de matrice (α_λ et $\beta_{\lambda\mu}$ cf. 2.1.15.). En comparant avec les résultats expérimentaux ils trouvent, dans le cas des métaux cubiques à faces centrées, la valeur α=0,021 eV pour la première série de transition.

Dans le cas du nickel ferromagnétique, nous trouvons que l'énergie de formation de la lacune est égale à (113α-0,1) eV. En utilisant, pour α, la valeur donnée par Lannoo et Allan, nous obtenons une valeur plus grande que celle déterminée expérimentalement (1,4 eV ; Nakamura 1961). Il nous faut remarquer que la valeur de α a été déterminée dans un modèle où il n'est tenu compte que d'une seule orbitale atomique ; néanmoins, des valeurs pétites pour α (en accord avec des mesures d'élasticité) donnent des résultats satisfaisants, aussi bien pour l'énergie de cohésion que pour l'énergie de formation de lacune. Nous noterons enfin qu'un calcul de l'énergie de formation de lacune par la méthode des moments a donné le bon ordre de grandeur (Gerl 1970).

4. Interaction lacune-impureté

Le coefficient de diffusion d'une impureté dans un métal diffère en général du coefficient d'autodiffusion du métal de base. Cet écart se traduit essentiellement par une différence ΔQ entre les énergies d'activation de ces deux coefficients de diffusion. Cette différence ΔQ est la somme de trois termes :

$$\Delta Q = \Delta E_F + \Delta E_m - C, \qquad (2.4.1.)$$

où ΔE_F représente l'énergie d'interaction lacune-impureté, ΔE_m la différence d'énergie de migration ; C dépend du facteur de corrélation F.

Une part importante de ΔQ est due aux interactions lacune-impureté ΔE_F que nous nous proposons de calculer pour des alliages de métaux de transition à base de métaux de transition.

La méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'interaction lacune-impureté est une extension de celle utilisée pour déterminer l'énergie d'interaction entre impuretés(cf. §2). Dans le cas présent, le problème est plus compliqué car il est fondamental de tenir compte de la nécessaire non localisation du potentiel perturbateur sur le site de la lacune (cf. § 3). Nous devons ainsi tenir compte (1) des éléments de matrice sur le site de la lacune située à l'origine des coordonnées V(o), ainsi que

sur ses plus proches voisins V(1), (2) de l'élément de matrice du potentiel d'impureté V_I supposé localisé sur son site ($V_I = V_o$ dans le cas où l'impureté est isolée).

Dans une première partie, nous décrivons la lacune par un seul élément de matrice $V_L = V(o)$ infini sur son site et nous utilisons la méthode de la limite asymptotique du paragraphe 2 : les éléments de matrice V_I et V_L isolés et en interaction sont supposés être les mêmes.

En fait, la méthode précédente n'est pas réaliste, mais est discutée ici car elle est numériquement simple. Dans la seconde partie, nous présentons les résultats où nous avons tenu compte explicitement des termes V(1). Les éléments de matrice du système lacune impureté sont :

1) V(o) au niveau du site de la lacune

2) V(1) sur le site des onze premiers voisins

3) V élément de matrice du potentiel d'impureté en interaction et situé au niveau du douzième premier voisin.

Nous calculons, en étendant les résultats du paragraphe 2, les interactions lacune-impureté dans le nickel paramagnétique et dans le nickel ferromagnétique. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'influence de la transition para↔ferro sur les coefficients d'hétérodiffusion dans les métaux de transition.

4.1. Méthode de la limite asymptotique pour une lacune non self-consistante

La règle d'écran de Friedel n'est pas satisfaite dans ce cas et les solutions obtenues non physiques. On peut néanmoins espérer que les résultats auront une valeur qualitative. Le déphasage s'écrit :

$$Z(E) = 1/\pi\left[\delta_{tot}(E)-\delta_I(E)-\delta_L(E)\right] \qquad (2.4.2.)$$

Le déphasage $\delta_{tot}(E)$ est celui donné par 2.2.1. en faisant $V_I=V(1)$ et $V_L=V(0)$; $\delta_I(E)$ et $\delta_L(E)$ sont les déphasages de l'impureté et de la lacune isolée.

L'énergie d'interaction s'écrit alors (cf. 2.2.7.) :

$$\Delta E = -\int^{E_F} Z(E)dE \qquad (2.4.3.)$$

Les résultats obtenus dans le cas d'une matrice de nickel sont donnés sur la figure 2.9. où nous avons reporté la contribution de l'énergie d'interaction :

a) de la bande ↓ en fonction d'un potentiel d'impureté répulsif,

b) de la bande ↑ en fonction d'un potentiel attractif.

Nous avons montré (§ 1, Demangeat et Gautier 1970) que pour les alliages NiCo, Fe, Mn, $V_o^{\downarrow}$ est répulsif tandis que $V_o^{\uparrow}$ est attractif. Nous trouvons donc (fig. 2.9.) une énergie d'interaction positive, plus grande dans le cas du Fer que du cobalt, ce qui est de signe contraire aux résultats expérimentaux (Badia et Vignes 1969).

4. 2. Méthode générale - lacune self-consistante

L'énergie d'interaction lacune impureté s'écrit (cf. 2.2.3.)

$$(2.4.4.)\quad \Delta E = -\frac{1}{\pi}\sum_{\sigma}\int^{E_F}\left[\delta^{\sigma}_{tot}(E)-\delta^{\sigma}_{L}(E)-\delta^{\sigma}_{I}(E)\right]-\Delta W_{el-el}\ ,$$

où ΔW_{el-el} est la partie de Coulomb et d'échange qui a été comptée deux fois dans l'approximation de Hartree Fock Slater ;

$\delta_I(E)$ est le déphasage introduit par l'impureté isolée dont le potentiel V_o est supposé localisé ;

$\delta_L(E)$ est le déphasage associé à l'écran de la lacune self-consistante et a été discuté dans le § 3 ;

$\delta_{tot}(E)$ est le déphasage associé à l'écran du système lacune-impureté en interaction. Sa détermination est faite en écrivant que l'élément de matrice du potentiel sur l'impureté est V (au lieu de V_o) ; les valeurs de V(1) sur les 11 autres voisins du site de la lacune sont supposés non perturbés par l'impureté. La détermination de $\delta_{tot}(E)$ est une extension de celle qui a été utilisée pour le calcul de l'écran de deux impuretés en interaction (cf. § 2). En fait, le calcul a été fait suivant la méthode utilisée pour déterminer l'écran d'une impureté isolée avec un potentiel non localisé (cf. § 1) ; nous remplaçons un des éléments de matrice V(1) par V que nous traitons, en dehors d'une méthode de perturbation. Nous obtenons ainsi un détermi-

nant de rang 65 x 65 que nous résolvons de manière analogue au § 1 ; Z(E) est alors donné par :

$$Z(E) = -\frac{11}{\pi}\sum_{i=1}^{5}\arg\left[1-V(1)G_i^o(E)\right] - \frac{1}{\pi}\sum_{i=1}^{5}\arg\left[1-VG_i^o(E)\right]$$

(2.4.5.)

$$-\frac{1}{\pi}\arg\left[\alpha_5(\alpha_1\alpha_4-C_1^2)(\alpha_2\alpha_3-C_2^2)\right]$$

avec

$$\alpha i = 1-V(o)G_i^o(E)-V(1)V(o)\sum_{\ell,\lambda\neq\lambda'}\frac{G_{\ell i}^o(\lambda)G_{i\ell}^o(-\lambda)}{1-V(1)G_\ell^o(E)}$$

$$-VV(o)\sum_{\ell}\frac{G_{\ell i}^o(\lambda')G_{i\ell}^o(-\lambda')}{1-VG_\ell^o(E)}$$

où λ' est le site de l'impureté.

C_i est défini par 2.2.1. où l'on a fait V=V(1).

Pour la détermination de l'énergie électron-électron nous ferons, pour la lacune, les mêmes approximations que dans le paragraphe 3 : nous ne considérons donc que la perturbation de l'écran au niveau des premiers voisins (l'atome qui a créé la lacune se retrouvant en surface avec la même énergie de cohésion). Nous définissons les qualités suivantes :

$N^\sigma(E_F)$ est le nombre d'électrons 'd' de spin σ relatif à un atome du métal pur ;

$n_o^\sigma(r)$ est la densité électronique de spin σ au niveau de l'impureté isolée ;

$n^\sigma(r)$ est la densité électronique de spin σ au niveau de l'impureté en interaction ;

$n_1^\sigma(r)$ est la densité électronique de spin σ au niveau d'un voisin de la lacune ;

$\Delta n^\sigma(r)$ est la variation de densité électronique de spin σ au niveau de l'impureté et dû à l'interaction impureté-lacune :

$$\Delta n^\sigma(r) = n^\sigma(r)-n_o^\sigma(r) \qquad (2.4.6.)$$

Nous définissons par n_o^σ, n^σ, Δn^σ les quantités précédentes intégrées sur la cellule de l'impureté ; n_1^σ est la variation du

nombre d'électrons sur un voisin de la lacune isolée. Les variations du nombre d'électrons -par rapport au métal pur- sur la cellule de l'impureté isolée δn_o^σ, de l'impureté en interaction δn^σ, d'un voisin de la lacune δn_1^σ vérifient la relation :

$$\Delta n^\sigma = \delta n^\sigma - \delta n_o^\sigma \qquad (2.4.7.)$$

Nous définissons également les éléments de matrice intra-atomique du potentiel perturbateur $V_p^\sigma(r)$;

V_o^σ est l'élément de matrice de spin σ au niveau de l'impureté isolée ;

V^σ est l'élément de matrice de spin σ au niveau de l'impureté en interaction ;

$V^\sigma(1)$ est l'élément de matrice de spin σ au niveau d'un des voisins de la lacune autre que le site de l'impureté.

Les éléments de matrice de $V_p^\sigma(r)$ sont reliés aux éléments de matrice de la partie d'écran par :

$$\begin{aligned} V^\sigma(1) &= V^{\sigma ecr}(1) + \alpha \\ V_o^\sigma &= V_o^{\sigma ecr} + \gamma(z) \\ V^\sigma &= V^{\sigma ecr} + \gamma(z) + \alpha \end{aligned} \qquad (2.4.8.)$$

où $\gamma(z)$ est l'élément de matrice du potentiel dû à la différence de charge matrice-impureté.

Les éléments de matrice des potentiels d'impureté peuvent s'écrire, dans l'approximation Hartree Fock Slater

$$\begin{aligned} V^{\sigma ecr}(1) &= V(1)_{Coulomb} - J\delta n_1^\sigma \\ V_o^{\sigma ecr} &= V_{o\ Coulomb} - J\delta n_o^\sigma \\ V^{\sigma ecr} &= V_{Coulomb} - J\delta_n^\sigma \end{aligned} \qquad (2.4.9.)$$

Nous supposons, comme cela a été fait pour la détermination de l'écran que les éléments de matrice de $V_p(r)$ sur les sites voisins de la lacune, autre que celui de l'impureté, restent égaux

à $V^{\sigma}(1)$. ΔW_{el-el} se met sous la forme suivante :

$$\Delta W_{el-el} = \Delta W_{el-el}(\text{lacune-impureté}) - \Delta W_{el-el}(\text{lacune}) - \Delta W_{el-el}(\text{impureté}) \qquad (2.4.10.)$$

L'énergie W_{el-el} de l'impureté isolée s'écrit :

$$W_{el-el} = \frac{1}{2}\int\left(n_o^{\uparrow}(r)+n_o^{\downarrow}(r)\right) dr \int \frac{n_o^{\uparrow}(r')+n_o^{\downarrow}(r')}{|r-r'|}\, dr' - J/2(n_o^{\uparrow 2}+n_o^{\downarrow 2}) \qquad (2.4.11.)$$

Nous obtenons pour la variation d'énergie due à l'impureté :

$$\Delta W_{el-el}(\text{Impureté}) = \frac{1}{2}\left[2(N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F))\, V_o^{\text{Coulomb}} + (\delta n_o^{\uparrow}+\delta n_o^{\downarrow})V_o^{\text{Coul.}}\right] - J\left[N^{\uparrow}(E_F)\delta n_o^{\uparrow}+N^{\downarrow}(E_F)\delta n_o^{\downarrow}\right] - J/2(\delta n_o^{\uparrow 2}+\delta n_o^{\downarrow 2}) \qquad (2.4.12.)$$

En tenant compte de 2.4.9., nous obtenons

$$\Delta W_{el-el}(\text{Impureté}) = \frac{1}{2}\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2}+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right](V_o^{\uparrow écr}+V_o^{\downarrow ecr}) + J/2\ \delta n_o^{\uparrow}\left[N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}-(N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2})\right] + J/2\ \delta n_o^{\downarrow}\left[N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2}-(N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2})\right] \qquad (2.4.13.)$$

De même, les deux autres termes de 2.4.10 s'écrivent :

$$\Delta W_{el-el}(\text{lacune}) = 12\left\{1/2\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_1^{\uparrow}}{2}+\frac{\delta n_1^{\downarrow}}{2}\right]\left[V(1)^{\uparrow ecr}+V(1)^{\downarrow ecr}\right] + J/2\ \delta n_1^{\uparrow}\left[N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_1^{\downarrow}}{2}-(N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_1^{\uparrow}}{2})\right] + J/2\ \delta n_1^{\downarrow}\left[N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_1^{\uparrow}}{2}-(N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_1^{\downarrow}}{2})\right]\right\}$$

En ne retenant que les termes du premier ordre en V(1), nous obtenons :

$$\Delta W_{el-el}(\text{lacune}) = 12\times 1/2\left\{\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)\right]\left[V(1)^{\uparrow ecr}+V(1)^{\downarrow ecr}\right] + J\left(N^{\uparrow}(E_F)-N^{\downarrow}(E_F)\right)\left(\delta n_1^{\downarrow}-\delta n_1^{\uparrow}\right)\right\} \qquad (2.4.14.)$$

$$\Delta W_{el-el}(\text{lacune-impureté}) =$$

$$11\times 1/2\left\{\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)\right]\left[V(1)^{\uparrow ecr}+V(1)^{\downarrow ecr}\right]+J\left[N^{\uparrow}(E_F)-N^{\downarrow}(E_F)\right]\left(\delta n_1^{\downarrow}-\delta n_1^{\uparrow}\right)\right\}$$

$$+ 1/2\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n^{\uparrow}}{2}+\frac{\delta n^{\downarrow}}{2}\right]\left(V^{\uparrow ecr}+V^{\downarrow ecr}\right)$$

$$+ J/2\ \delta n^{\uparrow}\left[N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n^{\downarrow}}{2}-\left(N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n^{\uparrow}}{2}\right)\right]$$

$$+ J/2\ \delta n^{\downarrow}\left[N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n^{\uparrow}}{2}-\left(N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n^{\downarrow}}{2}\right)\right] \qquad (2.4.15.)$$

Nous obtenons pour ΔW_{el-el} la forme suivante :

$$\Delta W_{el-el} = \Delta W_1 + \Delta W_2 \qquad (2.4.16.)$$

$$\Delta W_1 = \frac{1}{2}\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2}+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right]\left[V^{\uparrow ecr}+V^{\downarrow ecr}-V_o^{\uparrow ecr}-V_o^{\downarrow ecr}-V(1)^{\uparrow ecr}-V(1)^{\downarrow ecr}\right]$$

$$+ \frac{1}{4}\left(\delta n_o^{\uparrow}+\delta n_o^{\downarrow}\right)\left(V(1)^{\uparrow ecr}+V(1)^{\downarrow ecr}\right)$$

$$+ J/2\left[N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}-\left(N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2}\right)\right]\left[\delta n^{\uparrow}-\delta n_o^{\uparrow}-\delta n_1^{\uparrow}\right]$$

$$+ J/4\left(\delta n_o^{\downarrow}-\delta n_o^{\uparrow}\right)\delta n_1^{\uparrow}$$

$$+ J/2\left[N^{\uparrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2}-\left(N^{\downarrow}(E_F)+\frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right)\right]\left(\delta n^{\downarrow}-\delta n_o^{\downarrow}-\delta n_1^{\downarrow}\right)$$

$$+J/4\left(\delta n_o^{\uparrow}-\delta n_o^{\downarrow}\right)\delta n_1^{\downarrow} \qquad (2.4.16a.)$$

$$\Delta W_2 = \frac{1}{4}(\Delta n^{\uparrow}+\Delta n^{\downarrow})(V^{\uparrow ecr}+V^{\downarrow ecr})$$

(2.4.16b.)

$$+ J/4\ \delta n^{\uparrow}(\Delta n^{\downarrow}-\Delta n^{\uparrow}) + J/4\ \delta n^{\downarrow}(\Delta n^{\uparrow}-\Delta n^{\downarrow})$$

Il est difficile de donner une valeur exacte à ΔW_2 ; nous avons néanmoins estimé que dans le cas du NiFe sa valeur était inférieure à $0{,}5\times10^{-2}$ eV et nous l'avons négligé.

En se servant de la relation 2.4.8., nous obtenons pour le terme indépendant de J :

$$1/2\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F) + \frac{\delta n_o^{\uparrow}}{2} + \frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right]\left[V^{\uparrow}+V^{\downarrow}-(V_o^{\uparrow}+V_o^{\downarrow})-(V^{\uparrow}(1)+V^{\downarrow}(1)\right]$$

$$+ 1/4\ (\delta n_o^{\uparrow}+\delta n_o^{\downarrow})(V^{\uparrow}(1)+V^{\downarrow}(1) -2\alpha)$$

Dans le cas paramagnétique où $N(E_F)=N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F)$

$$\delta n_o = \delta n_o^{\uparrow} + \delta n_o^{\downarrow},$$

nous obtenons :

$$\Delta W_{el-el} = \left[N(E_F) + \frac{\delta n_o}{2}\right]\left[V-V_o-V(1)\right]$$

(2.4.17.)

$$+ 1/2\ \delta n_o\ (V(1)-\alpha)$$

Dans le cas d'un ferromagnétique fort où $\delta n_o^{\uparrow}=\delta n^{\uparrow}=\delta n_1^{\uparrow}=0$, nous obtenons :

$$\Delta W_{el-el}=\frac{1}{2}\left[N^{\uparrow}(E_F)+N^{\downarrow}(E_F) + \frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right]\left[V^{\uparrow}+V^{\downarrow}-(V_o^{\uparrow}+V_o^{\downarrow})-(V^{\uparrow}(1)+V^{\downarrow}(1))\right]$$

$$+ 1/4\ \delta n_o^{\downarrow}(V^{\uparrow}(1)+V^{\downarrow}(1)-2\alpha)$$

$$+ J/2\left[N^{\uparrow}(E_F)-(N^{\downarrow}(E_F) + \frac{\delta n_o^{\downarrow}}{2}\right](\delta n^{\downarrow}-\delta n_o^{\downarrow}-\delta n_1^{\downarrow})$$

$$- J/4\ \delta n_o^{\downarrow}\delta n_1^{\downarrow} \qquad (2.4.18.)$$

4.2.1. Résultats pour le nickel ferromagnétique

L'énergie d'interaction lacune-impureté s'écrit dans ce cas :

$$(2.4.19.)\quad \Delta E=-\frac{1}{\pi}\sum_{\sigma}\int^{E_F} dE\left[\delta^{\sigma}_{tot}(E)-\delta^{\sigma}_{L}(E)-\delta_{I}(E)\right] -\Delta W_{el-el}$$

où ΔW_{el-el} est donné par 2.4.18.

En nous limitant à des potentiels $V_o^{\uparrow}$ n'extrayant pas d'états liés : ($Z_I^{\uparrow}=0$ cf. NiCo, NiFe), cela nous permet d'écrire :

$$(2.4.20.)\qquad Z^{\uparrow}_{tot}(E_F) = Z^{\uparrow}_{L}(E_F) = -5$$

Nous pouvons ainsi déterminer (pour un couple $V_o^{\uparrow}$, $V_o^{\downarrow}$) la valeur de $V^{\downarrow}$ en écrivant :

$$(2.4.21.)\qquad Z^{\downarrow}_{tot}(E_F) = Z^{\downarrow}_{I}(E_F) + Z^{\downarrow}_{L}(E_F)$$

$V^{\uparrow}$ est calculé en écrivant que ($\delta n^{\uparrow}=o$) :

$$(2.4.22.)\qquad V^{\uparrow} = V^{\downarrow} + J\delta n^{\downarrow}$$

où $\delta n^{\downarrow}$ est la variation du nombre d'électrons de spin $\downarrow$ sur l'impureté en interaction : $\delta n^{\downarrow} = \delta n_o^{\downarrow} + \Delta n^{\downarrow}$ (cf. 2.4.7.) ; $\Delta n^{\downarrow}$ est la variation du nombre d'électrons sur le site de l'impureté et dû à l'interaction lacune-impureté. $\Delta n^{\downarrow}$ est déterminé par les relations du paragraphe 2.3.2., dans la mesure où il dépend principalement de $V^{\downarrow}$ et de $V^{\downarrow}(o)$, c'est-à-dire que nous n'avons pas tenu compte de l'influence des $V^{\downarrow}(1)$ autres que celui situé sur le site de l'impureté. Sur la figure 2.10., nous avons tracé $\Delta n^{\downarrow}$ en fonction du $V_o^{\downarrow}$ de l'impureté isolée.

Les résultats obtenus, pour l'énergie d'interaction lacune-impureté, ont été reportés sur les figures 2.11. et 2.12. Nous avons reporté séparément les énergies cinétiques et électron-électron :

$$(2.4.23.)\qquad \Delta E = E_c^{\uparrow} + E_c^{\downarrow} - \Delta W_{el-el}$$

4.2.2. Energie d'interaction lacune-impureté pour le nickel paramagnétique

L'énergie d'interaction lacune-impureté s'écrit dans ce cas :

$$\Delta E = -\frac{2}{\pi}\int^{E_F}\left[\delta_{tot}(E)-\delta_L(E)-\delta_I(E)\right]dE$$

(2.4.24.)

$$-\left(N(E_F)+\frac{\delta n_o}{2}\right)(V-V_o-V(1)+\frac{\delta n_o}{2}(V(1)-\alpha)$$

où les déphasages sont définis par spin.

Le nickel paramagnétique est défini en écrivant que les deux bandes ↑ et ↓ sont également remplies. Le calcul numérique est immédiat et nous présentons les résultats obtenus sur la figure 2.13. (NiCo, $V_o \simeq 0{,}2$; NiFe, $V_o \simeq 0{,}35$).

En comparant avec les figures 2.11., 2.12. nous remarquons que l'énergie d'interaction apparaît sensiblement plus grande dans le cas paramagnétique que dans le cas ferromagnétique. Nous reportons dans le tableau 2.2. les énergies d'interaction que nous avons calculées ainsi que les valeurs expérimentales pour ΔQ (Badia et Vignes 1969).

Tableau 2.2.

Energie d'interaction lacune-impureté (en kcal)

	ΔE_{para}	ΔE_{ferro}	$\Delta Q_{exp.}$
NiCo	0,22	+ 0,18	- 2,8
NiFe	+ 0,88	+ 0,46	- 6,8

Les seules comparaisons réalistes sont celles entre le ΔQ_{exp} et le ΔE_{para} car les mesures expérimentales sont faites au-dessus du point de Curie. Il apparaît ainsi que les résultats que nous avons obtenus sont d'un ordre de grandeur inférieur aux résultats expérimentaux. Il est possible que cette différence

provienne des approximations que nous avons utilisées (structure de bandes 'd', absence d'éléments de matrice de transfert, ...). Il est aussi possible que l'effet électronique soit petit devant l'effet dû à la relaxation.

Conclusion

Nous avons présenté un modèle pour l'interaction lacune-impureté dans les métaux de transition. Nous avons résolu le problème dans le cas paramagnétique et dans le cas ferromagnétique. Nous n'avons en fait calculé que la partie électronique du problème qui semble être d'un ordre de grandeur inférieur à la partie due à la relaxation.

Conclusion du chapitre II

Nous avons déterminé, dans un modèle de Koster Slater généralisé, la structure électronique de certains défauts ponctuels dans le nickel (impureté isolée, paires d'impuretés isolées, monolacune, paire lacune-impureté). Nous avons utilisé, pour ce faire, une structure de bande d en liaisons fortes et nous n'avons pas pris en compte l'hybridation s-d. Nous avons confirmé le fait que les propriétés physiques des alliages dilués dépendant d'intégrales sur la zone de Brillouin étaient peu sensibles au détail de la structure de bandes et présentaient une grande variation en fonction de son remplissage. Nous obtenons ainsi, pour les énergies de paires d'impuretés isolées un changement de signe quand on passe d'une matrice de début de série à une matrice de fin de série de transition. Nous avons retrouvé les résultats de calculs antérieurs sur des alliages dilués de première série de transition à base de nickel et nous avons montré qu'on pouvait expliquer l'effet de période dans les alliages de transition à base de nickel par l'effet de la stabilité et de l'extension des couches d. Dans l'étude de la lacune et de ses interactions avec les impuretés, nous nous sommes limités au calcul de la perturbation de la structure électronique et nous n'avons pas pris en compte le terme de relaxation. Les résultats que nous avons obtenus tendraient à prouver que le terme de relaxation est prépondérant, au moins dans le cas des interactions lacune-impureté.

Le modèle utilisé peut être amélioré, dans le cas des impuretés, par la prise en compte d'une structure de bandes réaliste avec hybridation s-d (Riedinger 1971, chapitre 3). Pour ce qui est de la lacune, l'amélioration passe obligatoirement par un calcul des effets de relaxation et nécessiterait une augmentation du nombre des résultats expérimentaux actuellement très partiels ou controversés.

APPENDICE C

Calcul du déphasage résultant de l'interaction de deux impuretés.

Le modèle utilisé consiste à prendre un potentiel localisé à symétrie sphérique dans une base construite à partir des cinq orbitales $|di>$. Le déphasage est donné par :

$$\delta(E) = -\arg \det |1-VG^{o}| \qquad C-1$$

A l'aide des approximations faites ci-dessus on se ramène à un déterminant 10x10

$$\det |1-VG| = \det \begin{vmatrix} A & D \\ C & B \end{vmatrix} \qquad C-2$$

avec

$$A_{ij} = (1-V(o)G^{o}_{i}(E))\ \delta_{ij} \qquad B_{ij}=(1-V(o)G^{o}_{i}(E))\ \delta_{ij}$$

$$C_{ij} = -V(1)G^{o}_{ij}(-R)\delta_{ij} \qquad D_{ij}=-V(o)G^{o}_{ij}(R)\ \delta_{ij}$$

où R est la distance entre les impuretés.

En multipliant les colonnes DB par le bon coefficient on obtient une forme :

$$\begin{vmatrix} A' & D \\ O & B \end{vmatrix} \qquad C-3$$

où A' est une matrice 5x5 de terme général

$$A'_{\ell j} = (1-V(o)G^{o}_{\ell}(E))\delta_{\ell j} - V(o)V(1) \sum_{i} \frac{G^{o}_{ji}(R)G^{o}_{i\ell}(R)}{1-V(1)G^{o}_{i}(E)} \qquad C-4$$

Dans le cas d'impuretés proches voisines, l'origine des coordonnées étant prise au niveau de l'impureté 1, on prendra l'impureté 2 en $R_{\lambda}=a/2\ (1,1,0)$. En se servant des relations de symétrie sur les fonctions de Green (Hayakawa 1967) on peut réduire A' sous la forme :

$$A' = \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & c_1 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & c_2 & 0 & 0 \\ 0 & c_2 & \alpha_3 & 0 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 & \alpha_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_5 \end{vmatrix} \qquad C-5$$

où α_j et c_j sont définis comme suit :

$$\alpha_j = 1-V_{(0)}G^o_j(E)-V_{(0)}V_{(1)}\sum_i \frac{G^o_{ij}(R)G^o_{ji}(R)}{1-V_{(1)}G^o_i(E)}$$

$$c_1 = -V_{(0)}V_{(1)}\left\{\frac{G^o_{11}(R)G^o_{41}(R)}{1-V_{(1)}G_1(E)} + \frac{G^o_{41}(R)G^o_{44}(R)}{1-V_{(1)}G_4(E)}\right\}$$

$$c_2 = -V_{(0)}V_{(1)}\left\{\frac{G^o_{22}(R)G^o_{32}(R)}{1-V_{(1)}G^o_2(E)} + \frac{G^o_{32}(R)G^o_{33}(R)}{1-V_{(1)}G^o_3(E)}\right\}$$

Finalement, on obtient le déphasage pour deux impuretés proches voisines en interaction :

$$\delta_{tot}(E) = -\sum_{i=1}^{5} \arg(1-V_{(1)}G_i(E)) - \arg(\alpha_5)$$

$$-\arg(\alpha_2\alpha_3-c_2^2) - \arg(\alpha_1\alpha_4-c_1^2) \qquad \text{C-6}$$

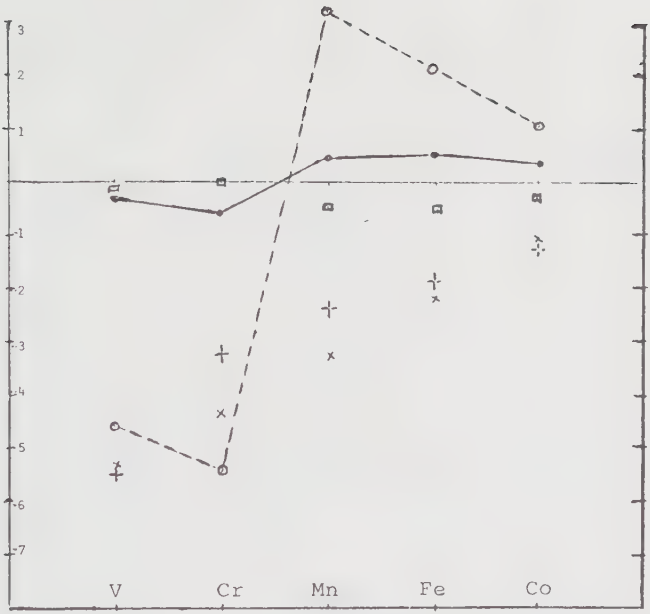


Fig. 2 - 1

Impuretés de première série dans le Nickel. Les valeurs de U et $\delta\varepsilon_o$ sont celles données par Herman et Skillman (1963)

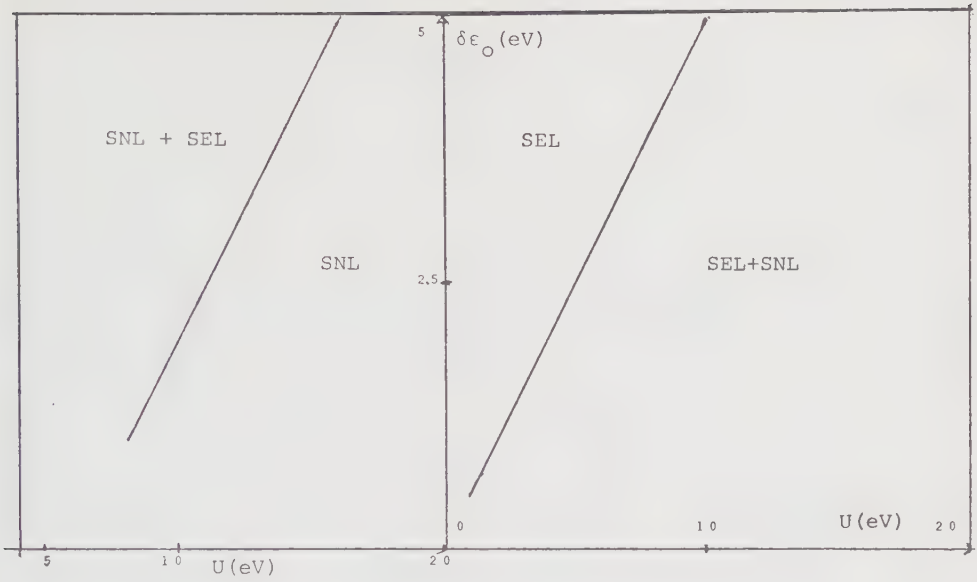
× variation du nombre d'électrons sur le site de l'impureté dans le modèle du potentiel localisé.

⊹ écran dû au potentiel localisé

o variation du moment magnétique sur le site de l'impureté (magnétons de Bohr μ_B)

▫ variation de densité électronique sur les premiers voisins

• variation de moment magnétique sur les premiers voisins

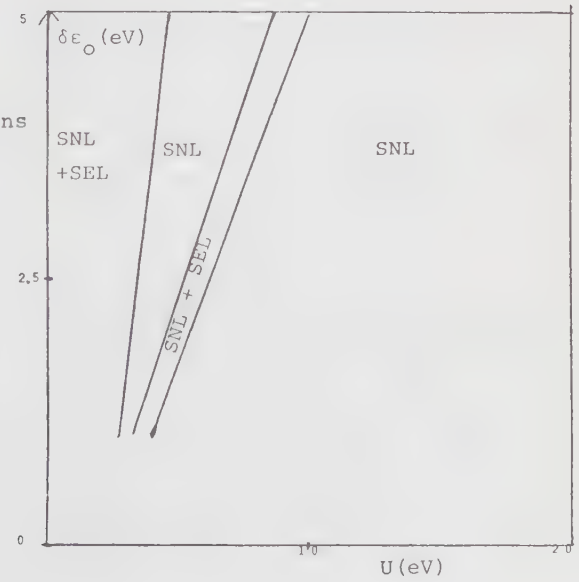


b) Z=-3

a) Z=-4

Fig. 2 - 2

Domaine d'existence des solutions



c) Z=-1

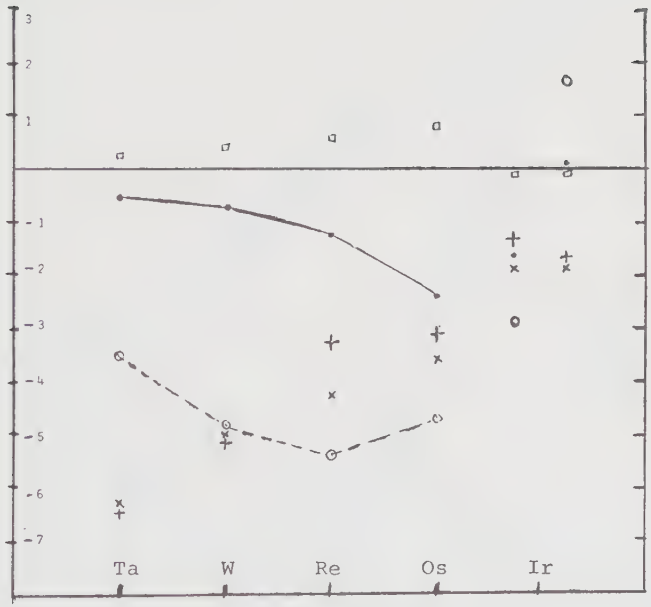


Fig. 2 - 3

Impuretés de troisième série dans le nickel. Les valeurs de $\delta\varepsilon_o$ sont tirées de Herman et Skillman (1963) ; la valeur de U est prise égale à 5 eV.

× variation du nombre d'électrons sur le site de l'impureté dans le modèle du potentiel localisé.

⊹ écran dû au potentiel localisé

o variation du moment magnétique sur le site de l'impureté (magnétons de Bohr μ_B)

▫ variation de densité électronique sur les premiers voisins

• variation de moment magnétique sur les premiers voisins

Pour Z=-1 on a tracé les deux solutions possibles :

- la SNL est représentée à droite,
- la SEL est tracée à gauche.

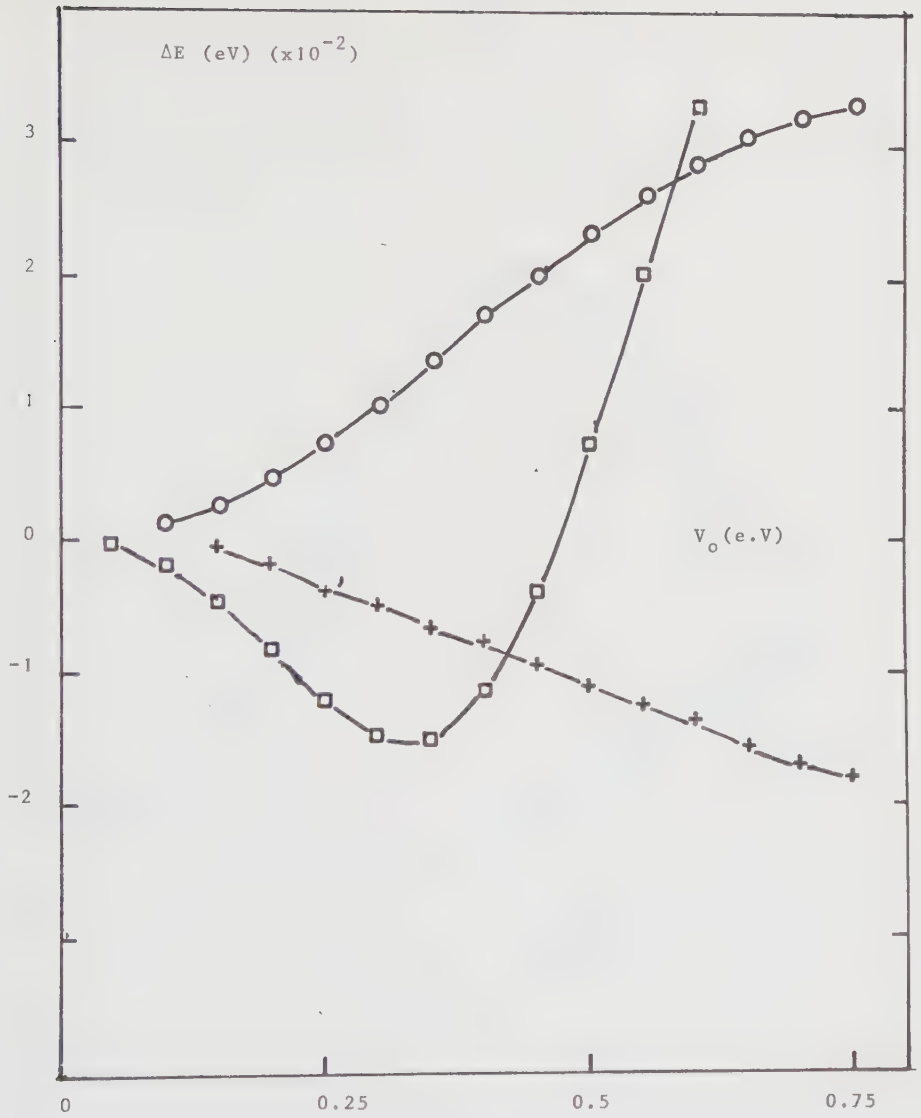


Figure 2.4

Variation de l'energie d'interaction entre deux impuretés en fonction du remplissage dans une matrice paramagnétique.

+ bande presque vide

o bande à moitié remplie

□ bande quasi-pleine

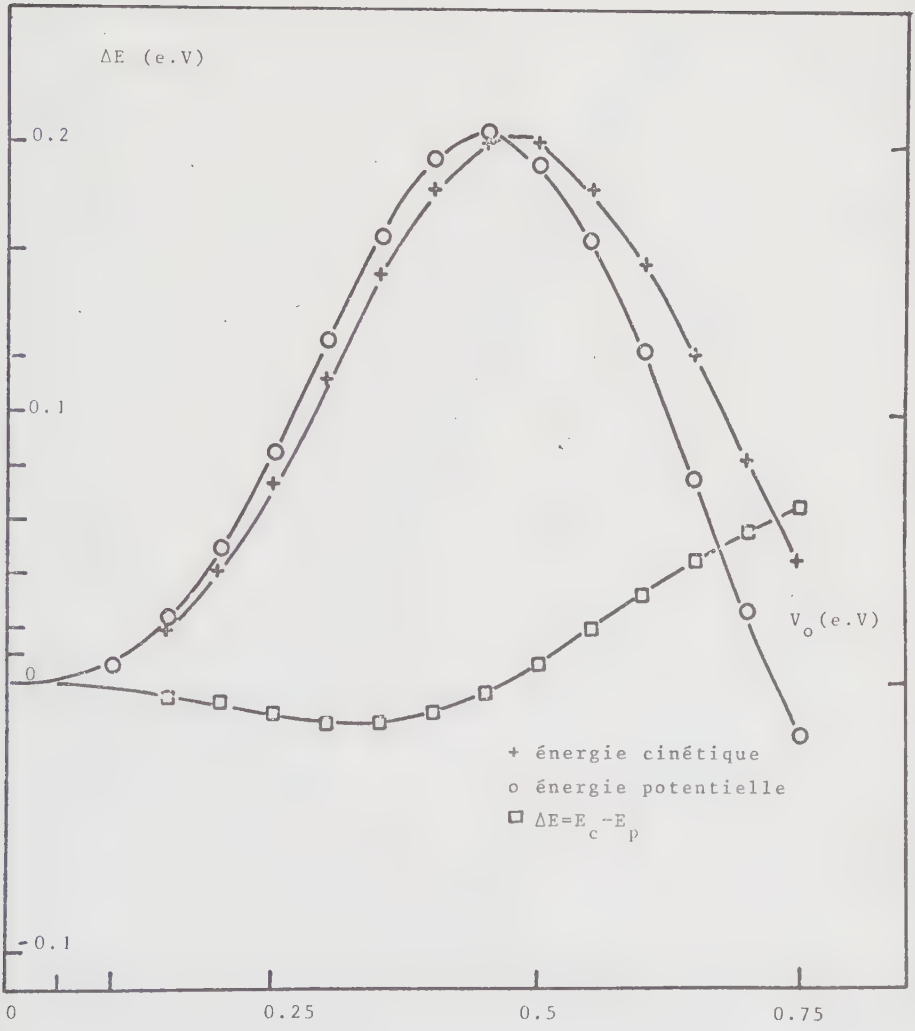


Figure 2-5

Energie d'interaction pour une bande quasi-pleine.

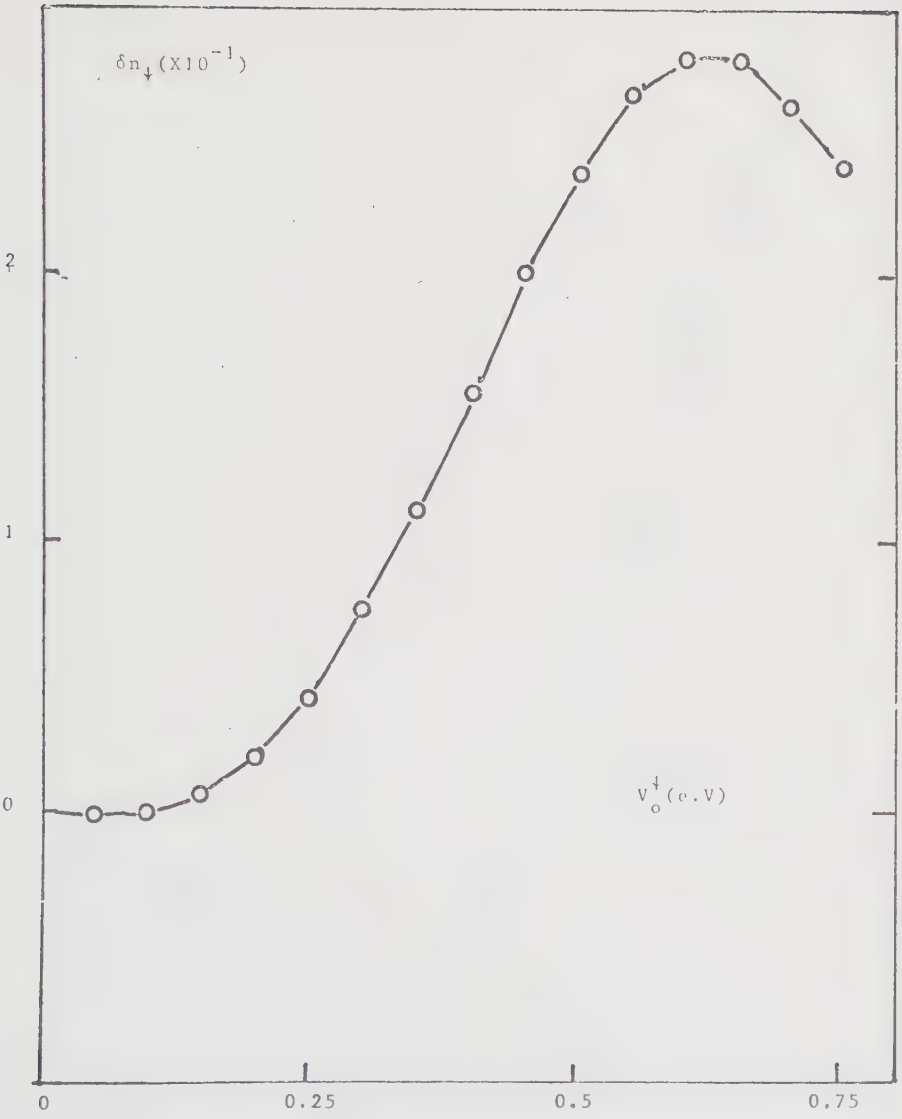


Figure 2-6 Variation du nombre d'électrons sur le site résultant de l'interaction avec une impureté au site 1. La courbe est tracée en fonction du potentiel de l'impureté isolée.

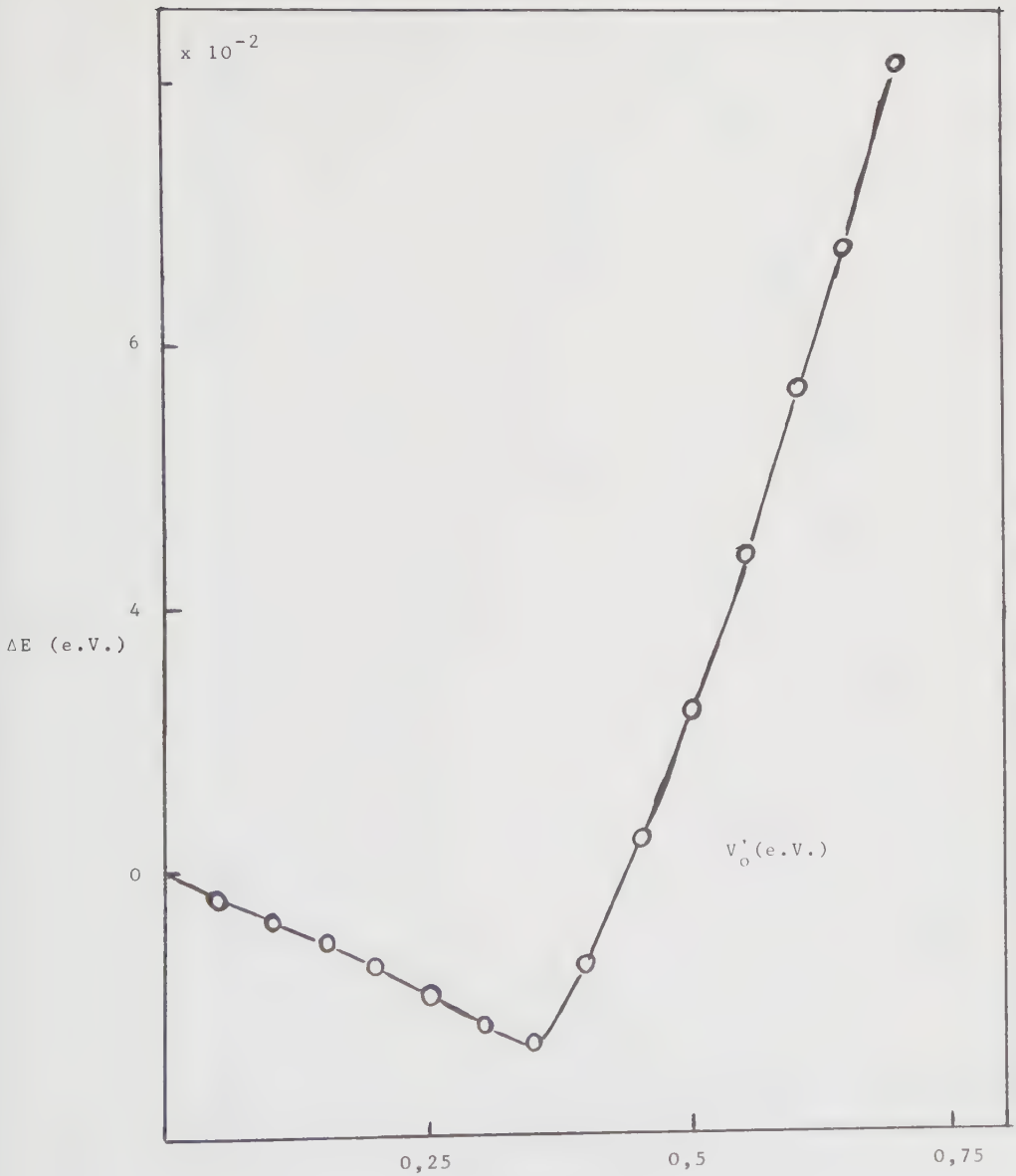


Fig. 2-7

Energie d'interaction entre deux impuretés dans le nickel.

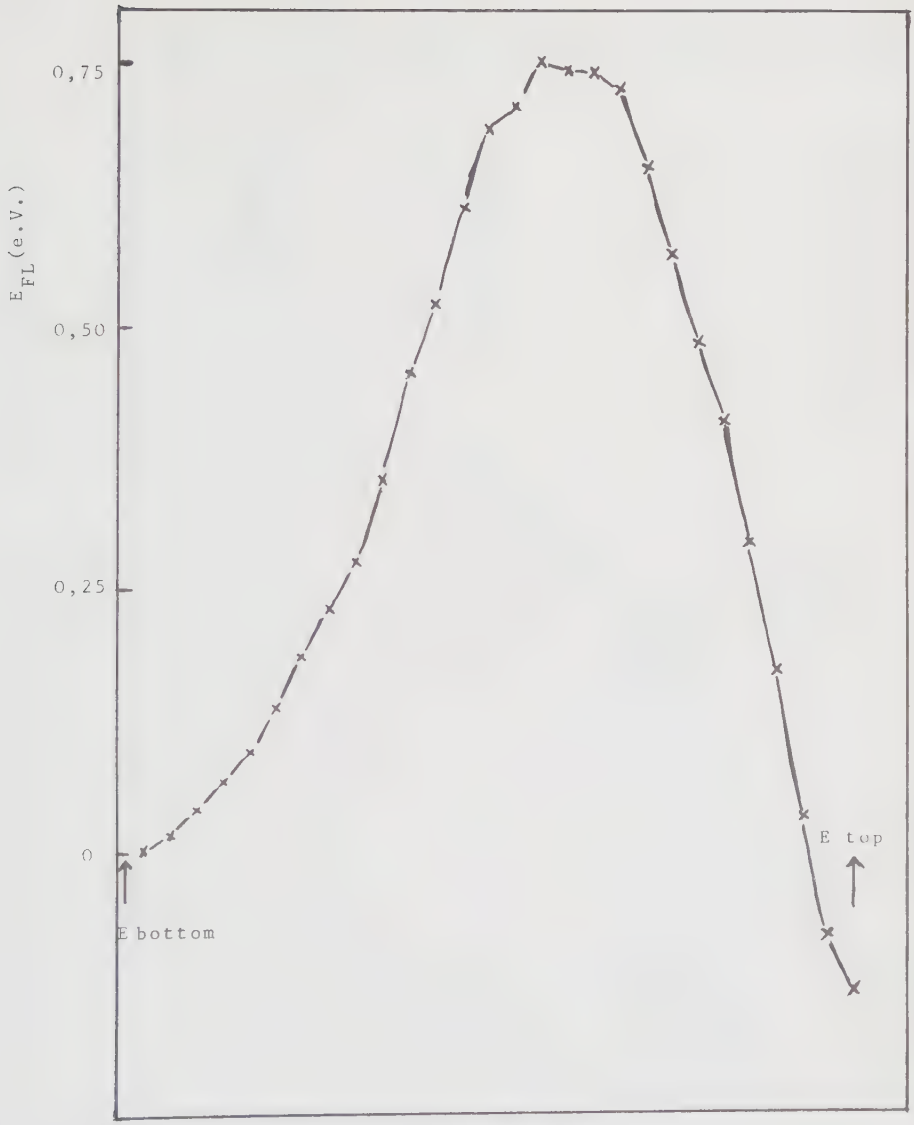


Fig. 2-8

Energie de formation d'une lacune relative à 1 spin en fonction du remplissage de la bande d (cas non self-consistent).

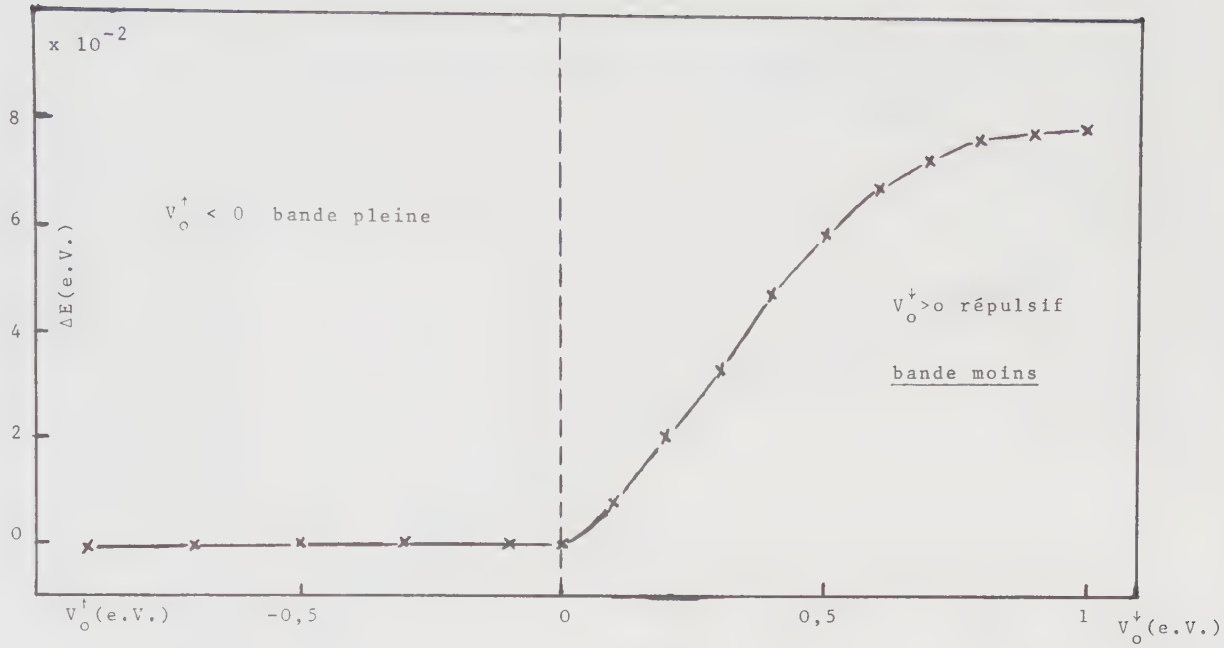


Fig. 2-9

Energie d'interaction lacune impureté (cas non self-consistent).

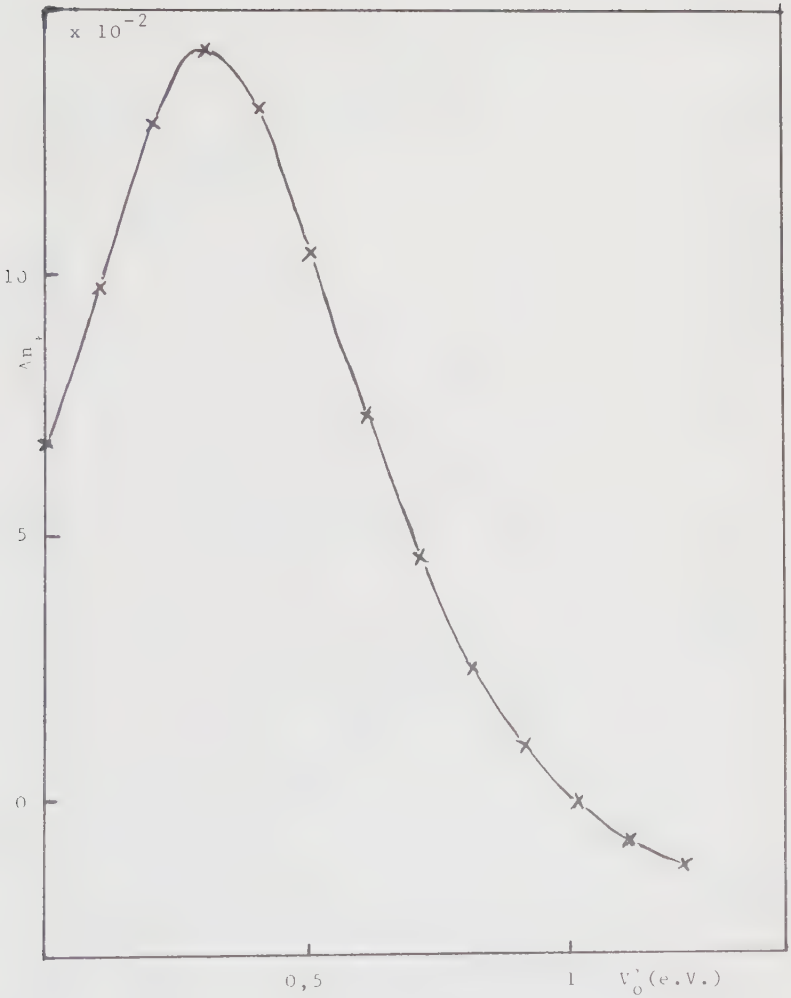
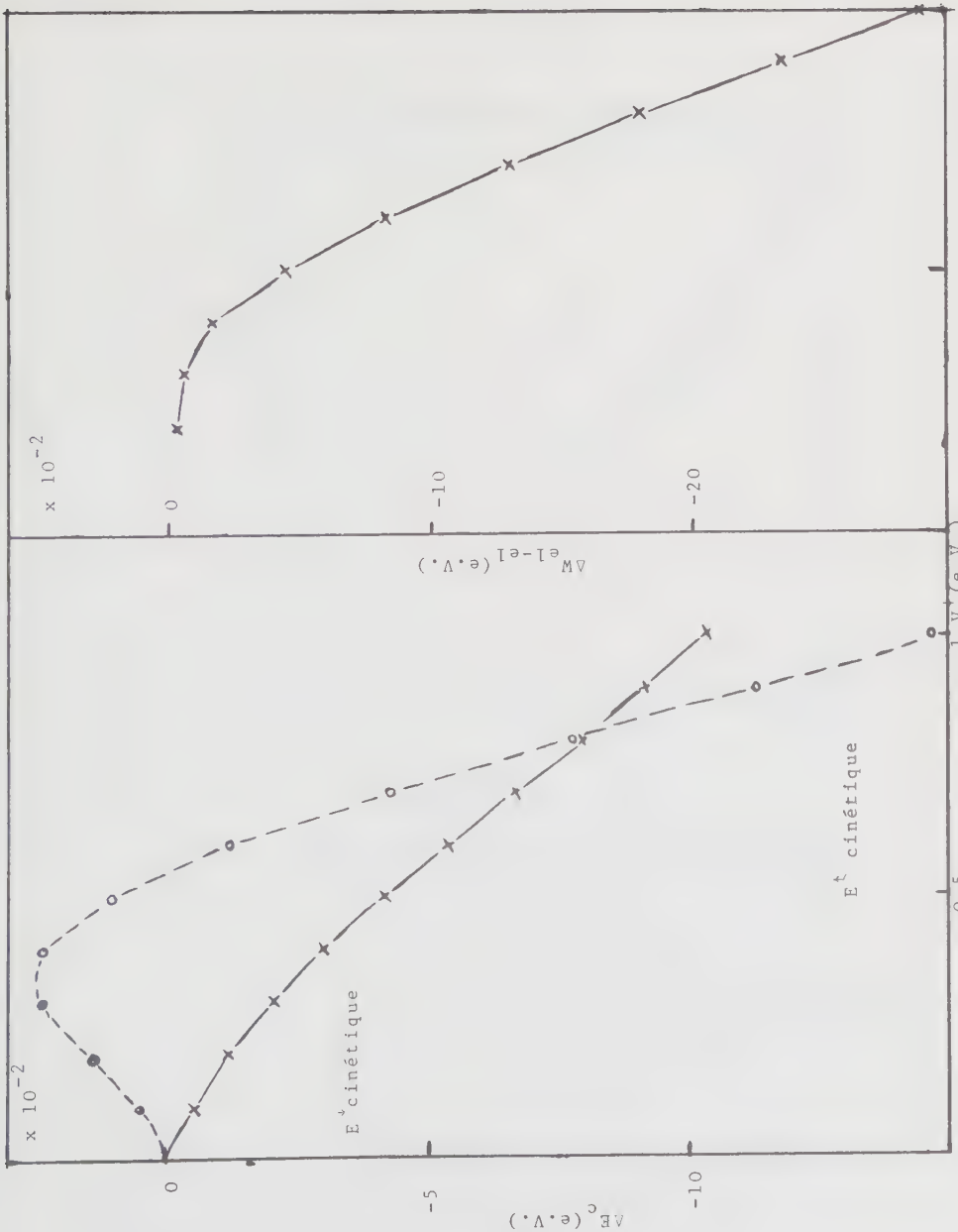
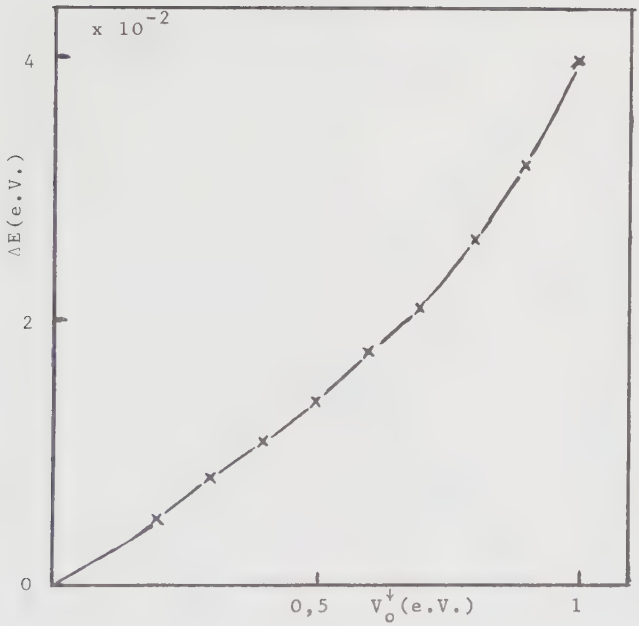


Fig. 2-10

Variation du nombre d'électrons sur une impureté due à une lacune proche voisine (en fonction du potentiel sur l'impureté isolée).


x 10⁻²
0
-5
-10
ΔE_c (e.V.)
E⁺ cinétique
E⁺ cinétique
0,5
1 V_o⁺(e.V.)
0
x 10⁻²
0
-10
-20
ΔW_e1-e1 (e.V.)
0,5
V_o⁺(e.V.)



Figures 2-11 et 2-12

Energie d'interaction lacune-impureté dans le nickel ferromagnétique en fonction du potentiel de l'impureté isolée $V_o^{\downarrow}$

ΔE_c terme cinétique.

ΔW_{el-el} terme potentiel.

$\Delta E = \Delta E_c - \Delta W_{el-el}$ énergie d'interaction totale.

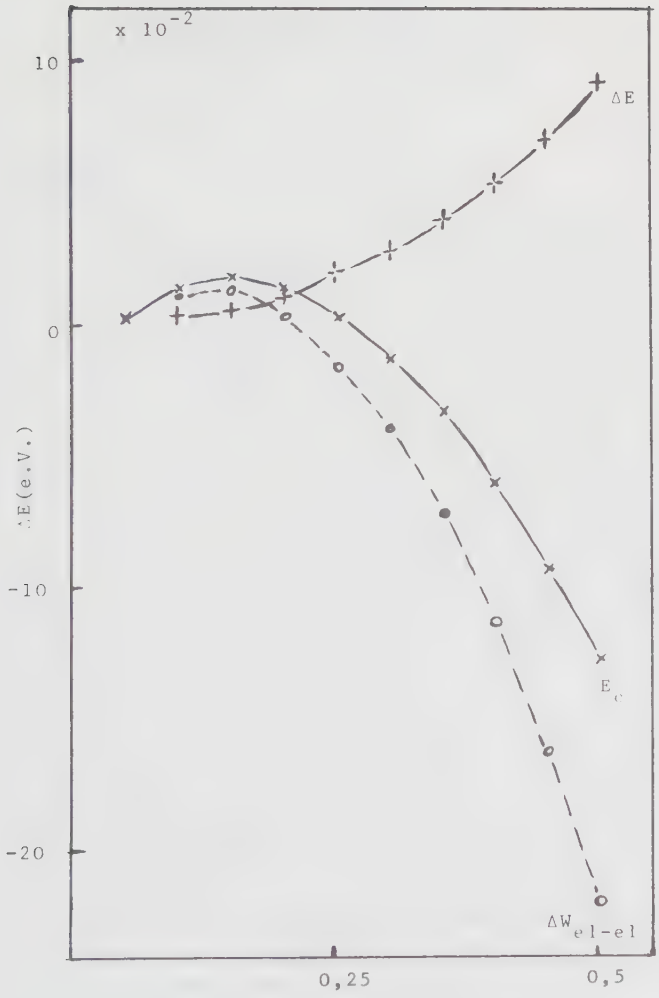


Fig. 2-13

Energie d'interaction lacune-impureté dans le nickel paramagnétique en fonction du potentiel de l'impureté isolée V_o

x terme cinétique, o terme potentiel, $\Delta E = E_c - \Delta W_{el-el}$

CHAPITRE III

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ETATS LIES VIRTUELS DANS LE NICKEL

Introduction

Dans le chapitre 2, il n'est tenu compte que de la bande d des métaux de transition et un état lié extrait de la bande d↑ est un état propre du système et a une largeur nulle en énergie. Cette représentation n'est pas physiquement correcte car cet état est dégénéré avec les états "sp" du continuum et forme ainsi un état lié virtuel. L'étude de ces états liés virtuels a été faite qualitativement dans le cas d'alliages de métaux de transition dans une matrice normale (Friedel 1958, Anderson 1961, Daniel et Friedel 1965). Dans le schéma d'Anderson, l'effet de l'impureté est d'introduire un état localisé $|d\rangle$; l'état $|d\rangle$ et les états de conduction $|c\rangle$ sont supposés fonctions de base d'un ensemble orthonormal complet. Ils sont formellement définis comme fonctions propres de l'hamiltonien de l'alliage avec un mélange $\langle c|d\rangle$ nul. Une telle approche n'est pas réaliste pour des calculs quantitatifs, car il est difficile de déterminer sans ambiguïté les deux classes de fonctions $|d\rangle$, $|c\rangle$. Dans le cas d'alliages de métaux nobles avec des impuretés de transition, une application du modèle de Friedel-Anderson peut être faite quand la structure de bandes du métal pur est décrite par un ensemble non hybridé de bandes d en liaisons fortes et de bandes sp en O.P.W..Dans un tel modèle (Riedinger et Gautier 1970) les états localisés $|d\rangle$ sont repoussés de la bande d pleine par le potentiel d'impureté ; ils sont alors mélangés, par le potentiel d'impureté, avec les états de conduction. Toutefois, ce modèle simple est basé sur une simplification de la structure de bandes ; il donne des largeurs d'états liés virtuels beaucoup trop faibles et on doit alors introduire l'hybridation s-d dans la matrice (Riedinger 1971) et justifier l'approximation N.F.E.-T.B. pour les métaux et alliages avec des éléments de transition (Kanamori et al. 1969, 1970, Gautier 1971).

Nous avons étendu le schéma de Riedinger (1971) au cas des alliages dilués de métaux de transition dans une matrice de transition ferromagnétique. Nous avons appliqué, à titre d'exemple, ce schéma au cas du NiCr en utilisant un potentiel d'impureté localisé construit à partir d'un mélange de configurations atomiques (Hayakawa 1967). A l'aide de la règle de somme de Friedel nous déduisons le potentiel perturbateur, la variation de densité d'états, la variation du moment magnétique ainsi que sa répartition locale.

Dans le paragraphe 1, nous étendons le schéma de Riedinger aux alliages ferromagnétiques et nous précisons les hypothèses que nous utilisons pour le calcul du potentiel d'impureté. Dans la deuxième partie, nous exposons la méthode de calcul utilisée et nous présentons les résultats obtenus. Dans un dernier paragraphe nous comparons ces résultats avec les mesures expérimentales. Nous trouvons une polarisation locale au niveau de l'impureté plus importante que ne le suggèrent les expériences de diffusion de neutrons (Collins et Low 1965) ; de plus, nous ne retrouvons qu'une partie de l'augmentation de chaleur spécifique électronique observée (Moody et al. 1970, Caplain et al. 1971). Nous discutons, en détail, ces difficultés et nous montrons, en particulier, qu'une variation de l'échange au niveau de la matrice (ΔE_d) et au niveau de l'impureté (J) ne permet pas de retrouver la bonne polarisation locale.

III.1. Structure électronique des alliages de transitions ferromagnétiques

3.1.1. Extension du modèle de Riedinger aux alliages ferromagnétiques

La structure de bandes du métal pur est décrite par le schéma d'interpolation de Zornberg où nous n'avons pris en compte ni le couplage spin-orbite, ni le terme d'échange s, car le signe de la polarisation s n'est pas connu avec certitude. Il est néansmoins clair que le seul paramètre ΔE_d va nous donner une polarisation s non nulle.

La structure électronique de l'impureté est résolue par le schéma de Riedinger. Nous nous limiterons ici à des potentiels

localisés à symétrie sphérique. Dans le cas d'un ferromagnétique, nous faisons les hypothèses suivantes pour les éléments de matrice du potentiel d'impureté :

1) les éléments de matrice $V_{sd}(k)$ entre orbitales d et O.P.W. sont indépendants du spin.

2) nous introduisons une condition d'échange reliant les éléments de matrice de spins opposés entre orbitales d :

$$V_{dd}^{\sigma}(o) = V_{dd}^{para}(o) - J\delta n_d^{\sigma}(o) \qquad (3.1.1.)$$

où J est un paramètre d'échange phénoménologique lié au décalage ΔE_d ; $\delta n_d^{\sigma}(o)$ est la variation du nombre d'électrons d sur le site de l'impureté :

$$\delta n_d^{\sigma}(o) = n_d^{\sigma}(o) + \sum_{\Gamma_m} \frac{I_m}{\pi} \int^{E_F} G^{oo\sigma}(E, \Gamma_m)dE \qquad (3.1.2.)$$

$n_d^{\sigma}(o)$ est le nombre d'électrons d sur le site de l'impureté (cf. In. 41) et $G^{oo\sigma}(E, \Gamma_m)$ représente la fonction de Green du métal pur ; $V_{dd}^{para}(o)$ est l'élément de matrice intraatomique entre orbitales d du potentiel d'impureté.

3.1.2. Potentiel d'impureté

Le choix d'un potentiel d'impureté maniable et cohérent est un problème crucial dans tout calcul 'ab initio' de structure électronique. Aussi, pour pallier à cette difficulté, nous introduisons un potentiel paramètré dont la seule contrainte est de vérifier la règle de somme de Friedel. Dans une première partie (3.1.2a.), nous discutons une méthode générale de recherche de potentiels d'impureté self-consistents calculés à partir de potentiels atomiques à configuration non entières. Dans une seconde partie (3.1.2b.), nous présentons la méthode de mélange de configurations que nous avons utilisée dans nos calculs.

3.1.2a. Potentiels d'impuretés self-consistents

La configuration électronique dans le nickel pur est $3d^{10-x_o}\ 4s^{x_o}$ où x_o est le nombre d'électrons s par atome. Le calcul des densités d'états dans le nickel ferromagnétique à partir du schéma de Zornberg (1970) montre que le nombre d'élec-

trons en-dessous de E_F dans la bande de conduction est légèrement supérieur à l'unité. Dans le modèle de structure de bandes utilisé au chapitre 2 le nombre d'électrons de conduction n'était que de 0,55. Ces deux schémas montrent, aussi bien pour le métal pur que pour l'alliage, qu'il serait réaliste d'avoir un potentiel d'essai construit à partir de configurations atomiques non entières ; ce calcul a été fait par Slater et al. (1969). Nous pouvons ainsi déterminer le potentiel atomique de la configuration métallique du nickel ; soient $V_{Ni}(r)$ le potentiel atomique de $3d^{10-x_o}\ 4s^{x_o}$ et $\phi_{Ni}(r)$ l'orbitale atomique correspondante. Pour une impureté présentant une différence de charge Z avec le nickel, nous pouvons déterminer un potentiel atomique $V_I(r)$ pour la configuration $3d^{10-x_o+a}\ 4s^{x_o+b}$ où :

$$Z \simeq a+b \qquad (3.1.3a.)$$

$$b \simeq o \qquad (3.1.3b.)$$

Le potentiel perturbateur V(r) s'écrit alors :

$$V(r) = V_I(r) - V_{Ni}(r) \qquad (3.1.4.)$$

En ne tenant compte que des éléments de matrice localisés au niveau de l'impureté, nous pouvons déterminer la charge d'écran $Z(E_F)$ ainsi que les variations du nombre d'électrons $\delta n_d(o)$ et $\delta n_s(o)$. Deux solutions se présentent :

1) Nous pouvons, par exemple, faire une self-consistence au niveau de l'impureté, c'est-à-dire essayer d'exprimer V(r) en fonction de $\delta n_d(o)$ et $\delta n_s(o)$; la méthode est semblable à celle utilisée dans le chapitre 2, mais ici le problème est plus complexe à cause des termes $\delta n_s(o)$,

2) Nous pouvons exprimer $Z(E_F)$ en fonction des paramètres a et b que l'on ajustera de telle sorte que $Z = Z(E_F)$.

Aucune de ces deux méthodes n'a été utilisée ici, car nous n'avons pas de relation analytique simple entre V(r), $\delta n_d(o)$ et $\delta n_s(o)$; de plus, la détermination de l'écran à partir de deux paramètres n'est pas aisée.

3.1.2b. Potentiel d'impureté construit à partir de configurations atomiques entières

Nous avons utilisé, pour nos calculs, un potentiel d'impureté

combinaison linéaire de configurations entières. Le remplissage s est supposé le même pour l'impureté et la matrice (Hayakawa 1967). En appelant $V_1(r)$ et $V_2(r)$ les potentiels atomiques relatifs respectivement aux configurations $3d^{9+Z}4s$ et $3d^{9+(Z-1)}4s$, nous obtenons le potentiel V(r) en écrivant :

$$\begin{cases} V(r) = \lambda(V_1(r) - V_{Ni}(r)) + \gamma(V_2(r) - V_{Ni}(r)) \\ \lambda + \gamma = 1 \end{cases} \qquad (3.1.5)$$

où $V_{Ni}(r)$ est le potentiel atomique du nickel dans la configuration $3d^9 4s$. Ces potentiels atomiques $V_{at}(r)$ sont solutions de l'équation de Schrödinger (Yamashita et al. 1963) :

$$(-\frac{\Delta}{2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{at}(r) - E_o)\,\phi_{at}(r) = o \qquad (3.1.6)$$

Nous utiliserons les orbitales atomiques analytiques $3d^n 4s^o$ de Watson (1959). Le potentiel atomique est déterminé par l'équation 3.1.6. ; nous le coupons à la limite de zone de W igner, ce qui nous permet d'avoir un potentiel localisé et de rester dans le rayon de convergence des fonctions d'onde de Watson.

La détermination du paramètre γ entrant dans la définition de V(r) est faite en écrivant que la règle d'écran est satisfaite :

$$Z = Z^{\uparrow}(E_F) + Z^{\downarrow}(E_F) \qquad (3.1.7)$$

3.2. Structure électronique de l'alliage NiCr

3.2.1. Self-consistence sur γ

Le principe est de faire varier γ afin d'obtenir une charge déplacée égale à Z. Pour une valeur de γ donnée, nous déterminons immédiatement $V_{dd}^{para}(o)$, ainsi que $V_{sd}(k)$. A partir du groupe de paramètres n°4 de Zornberg, nous déterminons les parties imaginaires de G^o, L et M sous forme d'un histogramme avec un pas de 0,005 u.a. et 3000 points dans 1/48ème de la zone de Brillouin. Les quantités ainsi obtenues permettent la détermination de $\delta n_d^{\sigma}(o)$, ce qui donne immédiatement $V_{dd}^{\sigma}(o)$. Nous avons ainsi toutes les valeurs qui interviennent dans la définition de $Z^{\sigma}(E)$. En fait,

nous avons à résoudre un système de quatre équations intégro différentielles qui se présente sous la forme suivante :

$$\begin{cases} V_{dd}^{\sigma}(o) = V_{dd}^{para}(o) - J\delta n_d^{\sigma}(o) \\ \delta n_d^{\sigma}(o) = n_d^{\sigma}(o) + \frac{1}{\pi} \sum_{\Gamma_m} Im \int^{E_F} G^{o\sigma}(E, \Gamma_m) dE \end{cases} \qquad (3.2.1.)$$

Il n'y a pas de couplage entre spins différents (pas de couplage spin-orbite) aussi les équations 3.2.1. se réduisent-elles à deux systèmes de deux équations intégro différentielles.

Pour un γ donné, nous obtenons ainsi une charge d'écran $Z(E_F)$. Il nous faut trouver la valeur γ_o telle que $Z=Z(E_F)$; celle-ci nous permet d'obtenir les quantités physiques suivantes:

i) la variation du moment magnétique dûe à une impureté de chrome dans le nickel :

$$\frac{d\bar{\mu}}{dc} = \mu_B(Z_{\uparrow}(E_F) - Z_{\downarrow}(E_F)) \qquad (3.2.2.)$$

où μ_B est la magnéton de Bohr,

ii) la variation du moment magnétique d sur le site de l'impureté :

$$\frac{d\mu(o)}{dc} = \mu_B(\delta n_d^{\uparrow}(o) - \delta n_d^{\downarrow}(o)) , \qquad (3.2.3.)$$

iii) la variation de chaleur spécifique due à l'impureté, proportionnelle à la dérivée des déphasages.

3.2.2. Résultats pour le NiCr

La figure 3.1. représente l'allure de la partie radiale de $V_{sd}(\vec{k})$ pour γ_o. Nous rappelons sur la figure 3.2. les densités d'états d pour la représentation irréductible Γ'_{25} et pour les deux directions de spins. La partie principale de $G^{o\uparrow}(E,\Gamma'_{25})$ est représentée sur la figure 3.3. Les parties imaginaires et réelles de $L^{\uparrow}(E,\Gamma'_{25})$ apparaissent sur la figure 3.4 et ressemblent qualitativement à celles déterminées par Riedinger (1971) pour les alliages de nickel à base de cuivre. Il semblerait que $L(E,\Gamma_m)$ dépende principalement de la géométrie du réseau (b.c.c., f.c.c., h.c.p.). En fait, $L(E,\Gamma_m)$ est le produit de $V_{sd}(k)$ par $G^{o}(E,\Gamma_m)$ et il est bien connu que dans les métaux de transition la forme

de la structure de bandes est principalement déterminée par la symétrie du réseau. La figure 3.5. montre que $M(E,\Gamma'_{25})$ est d'un ordre de grandeur inférieur à $L(E,\Gamma'_{25})$. Nous avons reporté sur la figure 3.6. la variation du nombre d'électrons d sur la cellule de l'impureté en fonction de $V_{dd}(o)$ considéré comme variable et $V_{sd}(k)$ relatif à γ_o. En fait, dans les équations 3.2.1 $\delta n_d^\sigma(o)$ est une fonction de $V_{dd}^\sigma(o)$ et $V_{sd}(k)$ où, pour une valeur de γ, seuls $V_{sd}(k)$ et $V_{dd}^{para}(o)$ prennent une valeur déterminée ; c'est ainsi que nous pouvons exprimer $\delta n_d^\sigma(o)$ en fonction du paramètre $V_{dd}^\sigma(o)$. Dans le cas où $V_{sd}(k)$ est pris égal à zéro, $\delta n_d^\sigma(o)$ passe par zéro pour $V_{dd}^\sigma(o) = o$. Nous vérifions que dans le cas où $V_{sd}(k)$ est pris en compte, $\delta n_d(o)$ ne passe plus par zéro avec $V_{dd}^\sigma(o)$.

Le comportement des bandes de spin opposé est radicalement différent :

1) pour la bande de spin $\uparrow$, un état lié est extrait et se trouve en grande partie au-dessus du niveau de Fermi. L'écran est pratiquement égal à -4. Nous pouvons admettre que l'écran se fait approximativement dans la bande d et qu'en première approximation nous pouvons négliger la variation du nombre d'électrons s sur le site de l'impureté,

2) pour la bande de spin $\downarrow$, la solution self consistente nous donne un écran à peu près nul et l'on ne peut négliger $\delta n_s^\downarrow(o)$ par rapport à $\delta n_d^\downarrow(o)$.

Sur les figures 3.7 et 3.8 relatives respectivement à Γ'_{25} et Γ_{12}, nous avons représenté, au voisinage du niveau de Fermi $Z^\uparrow(E,\Gamma'_{25})$, $Z^\uparrow(E,\Gamma_{12})$ ainsi que la variation de densité d'états $\Delta n^\uparrow(E,\Gamma'_{25})$ et $\Delta n^\uparrow(E,\Gamma_{12})$ correspondante. Nous n'avons pas représenté la bande $d_\downarrow$ car le potentiel $V_{dd}^\downarrow(o)$ et les variations de densité d'états sont petits.

Il est clair que la différence des déphasages Γ'_{25} et Γ_{12} est due aux différences de densité d'états. La présence de la bande d et la variation relativement forte des divers paramètres G^o, L, M avec l'énergie sont la cause d'une forte asymétrie dans le pic de l'état lié virtuel : la pente est très forte du côté de la bande d. L'état lié virtuel est défini uniquement pour $E>E_t$ où E_t est le sommet de la bande $d^\uparrow$. Pour $E<E_t$ la variation fortement négative de densité d'états $\Delta n^\uparrow(E,\Gamma_m)$ définit l'état

antirésonant à partir duquel l'état lié virtuel est construit. La densité d'états décroît plus lentement vers les hautes énergies. Le tableau 3.1. représente les caractéristiques de l'écran dans le NiCr.

Tableau 3.1

Caractéristiques de l'écran dans le NiCr

$V_{dd}^{\downarrow}(o)$	$Z^{\downarrow}(E_F)$	$\delta n_d^{\downarrow}(o)$	$V_{dd}^{\uparrow}(o)$	$Z^{\uparrow}(E_F)$	$\delta n_d^{\uparrow}(o)$	$\frac{d\bar{\mu}}{dc}$	$\frac{d\mu(o)}{dc}$
0,00678	0,057	-0,195	0,128	-4,04	-3,475	-4,1	-3,28

- $V_{dd}^{\sigma}(o)$ est l'élément de matrice du potentiel d'impureté entre orbitales "d" (unités atomiques)
- $Z^{\sigma}(E_F)$ est la charge d'écran par spin σ due à l'impureté
- $\delta n_d^{\sigma}(o)$ est la variation du nombre d'électrons "d" sur le site du chrome
- $\frac{d\bar{\mu}}{dc}$ est la variation du moment magnétique par impureté (en magnétons de Bohr)
- $\frac{d\mu(o)}{dc}$ est la variation du moment magnétique d sur le site du chrome (en magnétons de Bohr).

3.2.3. Schéma simplifié avec $V_{sd}(k) = o$

Nous introduisons un modèle simplifié où il n'est pas tenu compte du terme d'hybridation dû au potentiel d'impureté - afin de discuter certaines propriétés physiques en fonction des paramètres d'échange, au niveau de la matrice (ΔE_d), et au niveau de l'impureté (J). Ce schéma donne des résultats peu différents du modèle général pour les propriétés physiques que nous nous sommes proposés de calculer. En faisant $V_{sd}(k)=o$ dans les équations 3.2.1. et (In-40) il vient :

$$Z = \sum_{\sigma} Z^{\sigma}(E_F)$$

$$Z^{\sigma}(E_F) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^{5} \operatorname{arctg} \frac{-\pi V_{dd}^{\sigma}(o)\ n(E,\Gamma_m)}{1-V_{dd}^{\sigma}(o)\ F(E,\Gamma_m)}$$

$$V_{dd}^{\uparrow}(o) + J\delta n_d^{\uparrow}(o) = V_{dd}^{\downarrow}(o) + J\ \delta n_d^{\downarrow}(o) \qquad (3.2.4.)$$

$$\delta n_d^{\sigma}(o) = \sum_{m=1}^{5} \int^{E_F} dE\ \frac{n(E,\Gamma_m)}{(1-F(E,\Gamma_m)V_{dd}^{\sigma}(o)\ )^2 + (\pi n(E,\Gamma_m)V_{dd}^{\sigma}(o)\ )^2} - n(E,\Gamma_m)$$

où $n(E,\Gamma_m)$ et $F(E,\Gamma_m)$ sont les parties imaginaires et réelles de la fonction de Green $G^{o}(E,\Gamma_m)$.

Les solutions de 3.2.4. sont immédiates mais multiples : pour un Z donné, il existe au minimum une solution. Nous avons représenté, dans le tableau 3.2., les solutions pour deux groupes de paramètres du schéma d'interpolation de Zornberg (n°4 et n°6). Nous n'avons représenté que les solutions présentant une variation de moment magnétique par impureté comparable aux résultats expérimentaux. Nous discuterons plus loin la multiplicité des solutions.

Tableau 3.2.

ΔE_d	$V_{dd}^{\uparrow}(o)$	$Z^{\uparrow}(E_F)$	$V_{dd}^{\downarrow}(o)$	$Z^{\downarrow}(E_F)$	$\frac{d\bar{\mu}}{dc}$	$\delta n_d^{\uparrow}(o)$	$\delta n_d^{\downarrow}(o)$	$\frac{d\mu(o)}{dc}$
ΔE_d=0,022 paramètres n°4	0,1483	-4,459	-0,0135	+0,460	-4,92	-4,01	0,361	-4,362
ΔE_d=0,0155 paramètres n°6	0,0966	-4,466	-0,0101	+0,466	-4,93	-3,80	0,326	-4,132

La différence essentielle entre ces deux schémas est le décalage ΔE_d des bandes ↑ et ↓ (ΔE_d = 0,6J).

3.3. Comparaison avec l'expérience - limites du modèle du potentiel localisé

Les résultats que nous avons obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux de chaleur spécifique (3.3.1.), d'aimantation et de diffusion de neutrons (3.3.2.). Nous montrons (3.3.3.), que l'approximation du potentiel localisé ne permet pas de rendre compte, de façon simultanée, de ces trois résultats expérimentaux.

3.3.1. Chaleur spécifique électronique

Nous obtenons une variation de chaleur spécifique électronique par impureté plus petite ($\delta\gamma \simeq 15$ mJ/mole) que celle déduite des résultats expérimentaux (Moody et al. 1970, Caplain et al. 1972 : $\delta\gamma \simeq 45$ mJ/mole). $\delta\gamma$ est donné par :

$$\delta\gamma \propto \sum_{m,\sigma} \Delta n^{\sigma}(E_F, \Gamma_m) \qquad (3.3.1)$$

En fait, dans la détermination de $\delta\gamma$ n'interviennent que les valeurs de $\Delta n^{\uparrow}(E_F, \Gamma_m)$ car la perturbation dans la bande $\downarrow$ est négligeable. Pour réconcilier les deux résultats il est nécessaire d'avoir un état lié virtuel de moindre largeur. Nous avons vu, dans la résolution des équations 3.2.4., qu'en diminuant ΔE_d on diminuait $V^{\uparrow}_{dd}(o)$, et par voie de conséquence la largeur de l'état lié virtuel pouvait être réduite.

3.3.2. Polarisation de spin

La variation de moment magnétique par impureté calculée est quelque peu inférieure à celle mesurée par Chiffey et Hicks (1971) ($(\frac{d\mu}{dc})_{exp} \simeq -5,2 \pm 0,3$). En fait dans le schéma simplifié avec $V_{sd}(k) = o$ nous trouvons un bien meilleur accord avec l'expérience (tableau 3.2.).

La variation de moment magnétique, sur le site de l'impureté, déterminée par Collins et Low (1965) est bien plus faible que celle que nous avons obtenue. Le fait que nous ayons négligé la variation du nombre d'électrons s ne suffit pas pour expliquer cette différence. La non concordance des résultats est à mettre soit à l'actif d'une mauvaise interprétation des résultats expérimentaux, soit d'une approche non correcte pour le potentiel

perturbateur. Pour interpréter les résultats des expériences de diffraction de neutrons, nous avons utilisé une méthode proposée par Campbell (1966) qui, au lieu de faire une analyse de Fourier sur les courbes de diffraction de neutrons, pour obtenir la distribution des moments, part du point de vue opposé. On génère une distribution aléatoire de moments sur le site de l'impureté et de ses voisins et l'on compare les courbes de diffraction ainsi obtenues aux résultats expérimentaux de Collins et Low (1965). Les résultats partiels que nous avons obtenus montrent qu'il est impossible de retrouver les courbes de diffraction expérimentales si les variations de moment magnétique au niveau de l'impureté et totale sont voisines. Par contre, nos résultats sont concordants avec l'interprétation des mesures faites par Collins et Low. Nos calculs sont néanmoins sujets à caution dans la mesure où les courbes de diffraction ne sont obtenues que pour de petites valeurs de q et que l'amplitude de l'erreur ne permet d'obtenir, vu le petit nombre de points expérimentaux, qu'une courbe de diffraction qualitative. Des expériences plus complètes, en cours à l'Institut Laue Langevin de Grenoble, permettront de clarifier ce problème. Nous pensons néanmoins que le résultat principal, c'est-à-dire le faible moment sur le site de l'impureté, subsistera.

3.3.3. Discussion

Kanamori (1965), Friedel et al. (1966) ont montré que l'occupation locale d'un état lié virtuel situé en E_1

$$\frac{F^2(E_1, \Gamma_m)}{|F'(E_1, \Gamma_m)|} \qquad (3.3.2)$$

est d'autant plus faible que E_1 est près du sommet de la bande d pleine. Pour avoir une polarisation voisine de zéro sur le site de l'impureté, il suffit que $\delta n_d^{\uparrow}(o) \to o$ soit nul. Une manière d'avoir l'état lié tout près du sommet de la bande d↑ est de diminuer ΔE_d.

Nous avons étudié l'influence des paramètres d'échange dans la matrice ΔE_d (la valeur de ΔE_d est à l'heure actuelle très controversée) et d'échange au niveau de l'impureté J sur le compor-

tement des solutions dans le modèle simplifié du § 3.2.3 ($V_{sd}(k) = o$) :

$$\begin{cases} \sum_{\sigma} Z^{\sigma}(E_F) = Z & a) \\ V^{\uparrow}_{dd}(o)+J\delta n^{\uparrow}_{d}(o) = V^{\downarrow}_{dd}+J\delta n^{\downarrow}_{d}(o) & b) \\ (\frac{d\bar{\mu}}{dc}) = \mu_B\left[Z^{\uparrow}(E_F)-Z^{\downarrow}(E_F)\right] & c) \end{cases} \qquad (3.3.3)$$

La résolution du système 3.3.3a., 3.3.3b. nous donne deux types de solutions :

i) une solution de type 1 caractérisée par un état lié d↑ et dont l'écran est principalement d↓. La variation de moment magnétique globale est en général proche de -4 ; la polarisation sur le site zéro est peu différente de $\frac{d\bar{\mu}}{dc}$,

ii) une solution de type 2 présentant une polarisation locale et globale voisines et proches de zéro.

En fait, la solution de type 1 est en accord avec $(\frac{d\bar{\mu}}{dc})_{exp}$, tandis que la solution de type 2 est en accord avec $\frac{d\mu}{dc}(o)_{exp}$. Dans un domaine de variation de J (pour ΔE_d fixé) elles apparaissent simultanément (cf. tableau 3.3). Nous avons retenu les solutions de type 1 car la variation de moment magnétique totale due à l'impureté est connu avec certitude.

Nous avons reporté, dans le tableau 3.2., les solutions de 3.3.3 avec $\frac{d\bar{\mu}}{dc} \sim (\frac{d\bar{\mu}}{dc})_{exp}$ pour deux valeurs de ΔE_d ($J=\Delta E_d/0.6$).

Si l'on ne considère que les relations a) et c) avec $\frac{d\bar{\mu}}{dc} = (\frac{d\bar{\mu}}{dc})_{exp}$, il est clair que la solution pour le NiCr est nécessairement $Z^{\uparrow}(E_F) \simeq -4$, $Z^{\downarrow}(E_F) \sim o$. Ce résultat implique que $V^{\uparrow}_{dd}(o)$ est fortement répulsif alors que $V^{\downarrow}_{dd}(o)$ est voisin de zéro. Si nous regardons maintenant l'équation b), il est clair que son second membre est proche de zéro, ce qui implique une valeur négative grande à $\delta n^{\uparrow}_{d}(o)$. D'où la conclusion que les équations a, b, c ne donnent dans le cas du NiCr qu'une solution présentant une polarisation importante sur le site de l'impureté.

Tableau 3.3

Etude des solutions en fonction du paramètre J pour ΔE_d = 0,013 u.a.

0,6J	Nombre de solutions	$V_\downarrow$	$V_\uparrow$	$Z_\downarrow$	$Z_\uparrow$	$\frac{d\bar{J}}{dc}$
0,02	1)	-0,006	0,1363	0,458	-4,441	-4,9
0,013	1)	-0,001	0,0719	0,087	-4,087	-4,175
0,012	1)	0,002	0,0616	-0,187	-3,846	-3,66
0,01175	1)	0,003	0,0587	-0,286	-3,740	-3,454
0,01150	2) 1)	0,004	0,0556	-0,387	-3,588	-3,2
	2)	0,028	0,0401	-2,159	-1,842	+0,317
0,01125	2) 1)	0,007	0,515	-0,7	-3,311	-2,611
	2)	0,0310	0,0394	-2,252	-1,740	+0,513
0,011	1)	0,0320	0,0393	-2,281	-1,722	+0,560

L'approximation du potentiel localisé n'apparaît donc pas adéquate pour déterminer la polarisation locale autour de l'impureté. On peut alors procéder de manière similaire au paragraphe 1 du chapitre II dans la mesure où il n'est pas tenu compte de $V_{sd}(k)$. Ce processus entraîne néanmoins l'introduction de nouveaux paramètres tels $\delta\epsilon_o$ et U particulièrement mal connus puisqu'ils sont réduits par corrélation. Il n'est pas non plus évident que le processus utilisé soit convergent.

Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons essayé de déterminer à l'aide d'un schéma semi-quantitatif l'influence de l'hybridation s-d sur la structure électronique d'un alliage de transition à base de nickel. Nous n'avons pas résolu le problème de self-consistence du potentiel, ni celui de son extension. Néanmoins, nous avons montré qu'avec un potentiel phénoménologique, localisé sur son site et satisfaisant à la règle de Friedel, on pouvait rendre compte de la variation du moment magnétique due à l'impureté ainsi que de la forte augmentation de chaleur spécifique. Riedinger a montré que le terme V^{ss} entre O.P.W. que nous n'avons pas pris en compte est d'autant plus négligeable que la résonance est aiguë et que le niveau de Fermi est proche du centre de celle-ci. Cette approximation est tout à fait adaptée à la bande ↑ du NiCr. Nous avons aussi confirmé le fait que, dans le cas où l'état lié virtuel était extrait au voisinage du sommet de la bande d, l'approximation lorentzienne ne pouvait lui être appliquée.

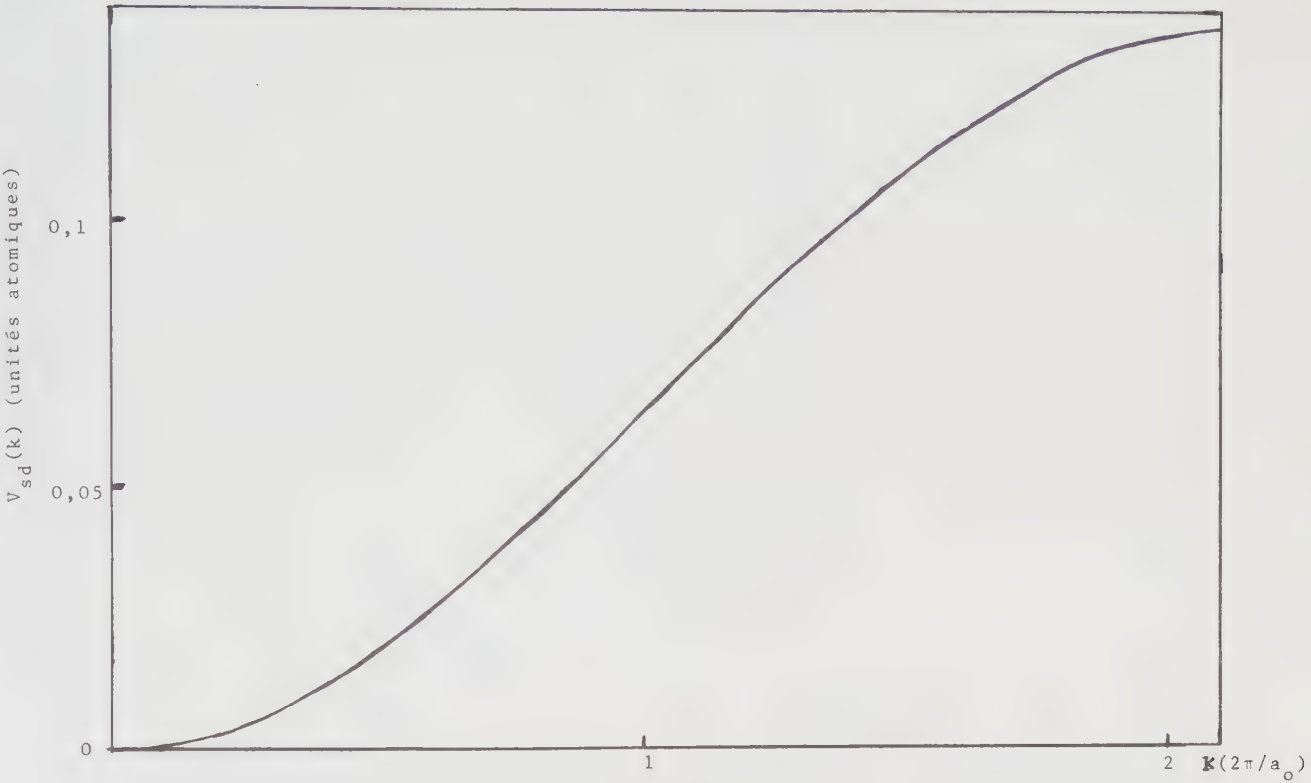


Fig. 3-1

Partie radiale de l'élément de matrice $V_{sd}(k)$ pour γ self-consistant.

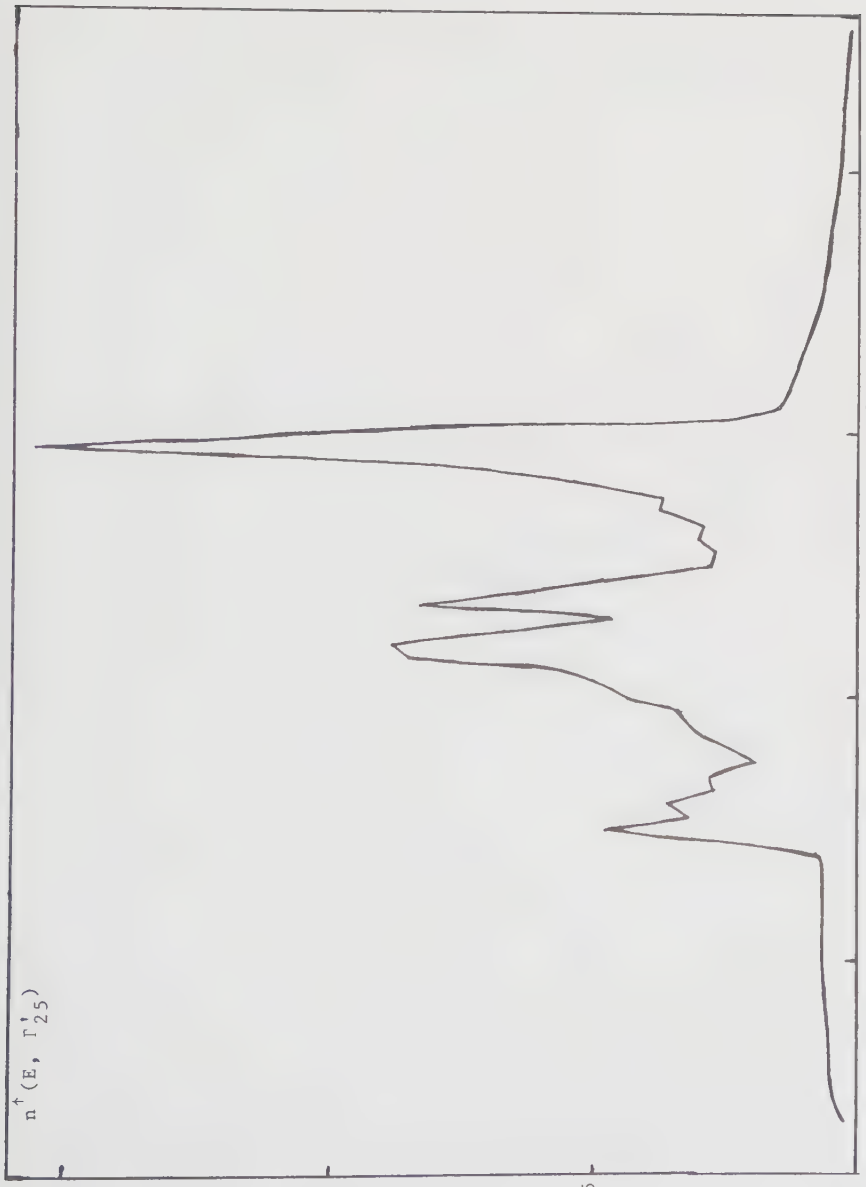


Fig. 3-2

Densité d'états $n^{\uparrow}(E,\Gamma'_{25})$ en el/ at / u.a.

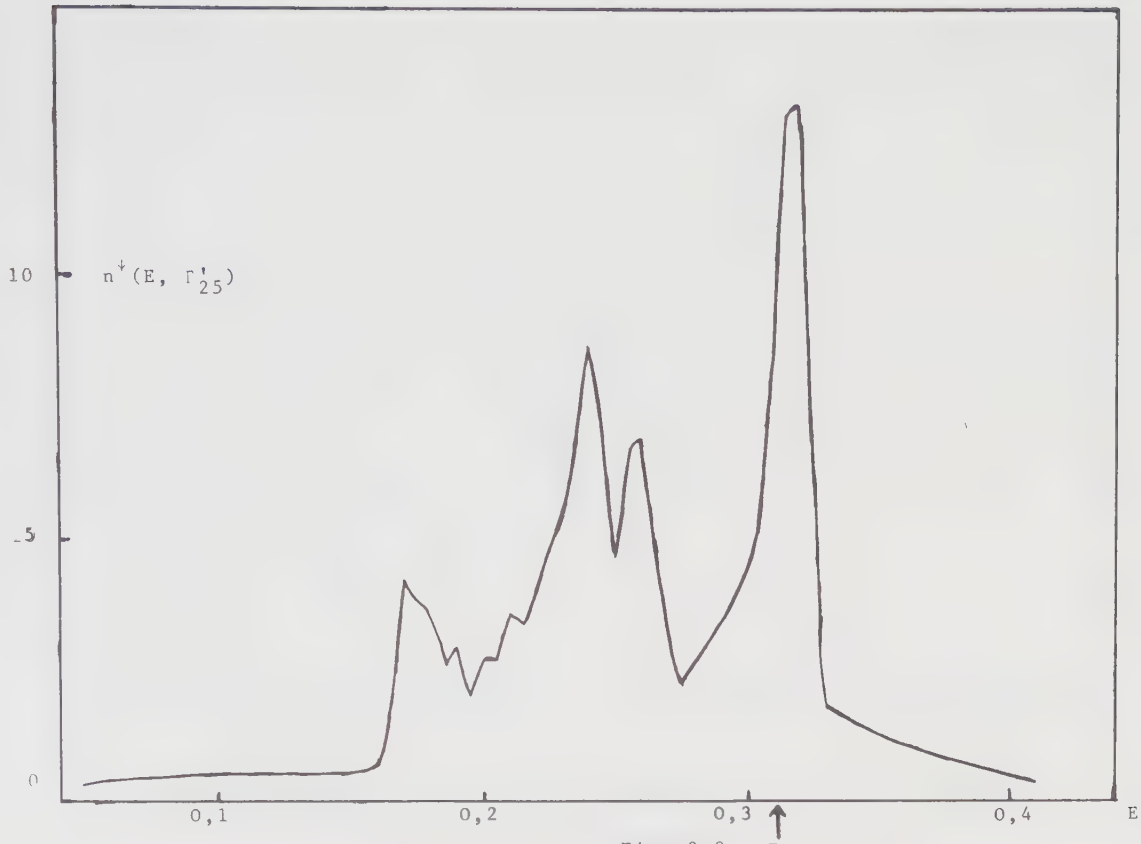


Fig. 3-2
Densité d'états $n^{\downarrow}(E, \Gamma'_{25})$ en el/at/u.a.

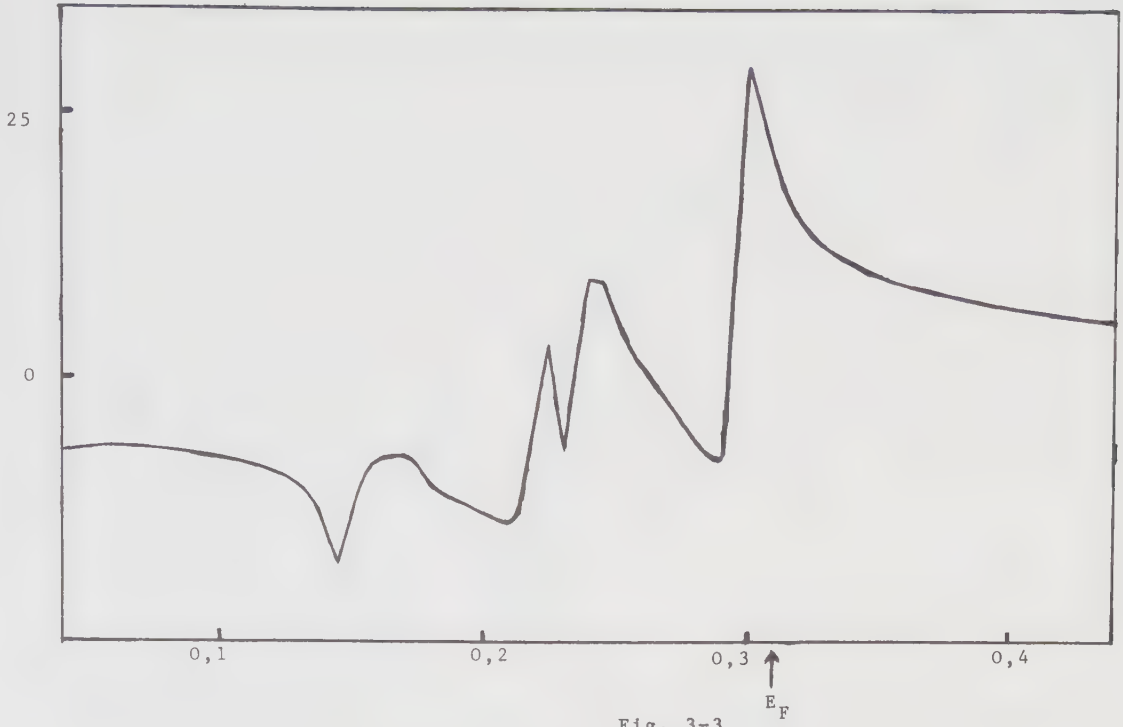


Fig. 3-3

Transformée de Hilbert de la densité d'états $n^{f}(E, \Gamma'_{25})$
(en eℓ/at/u.a.)

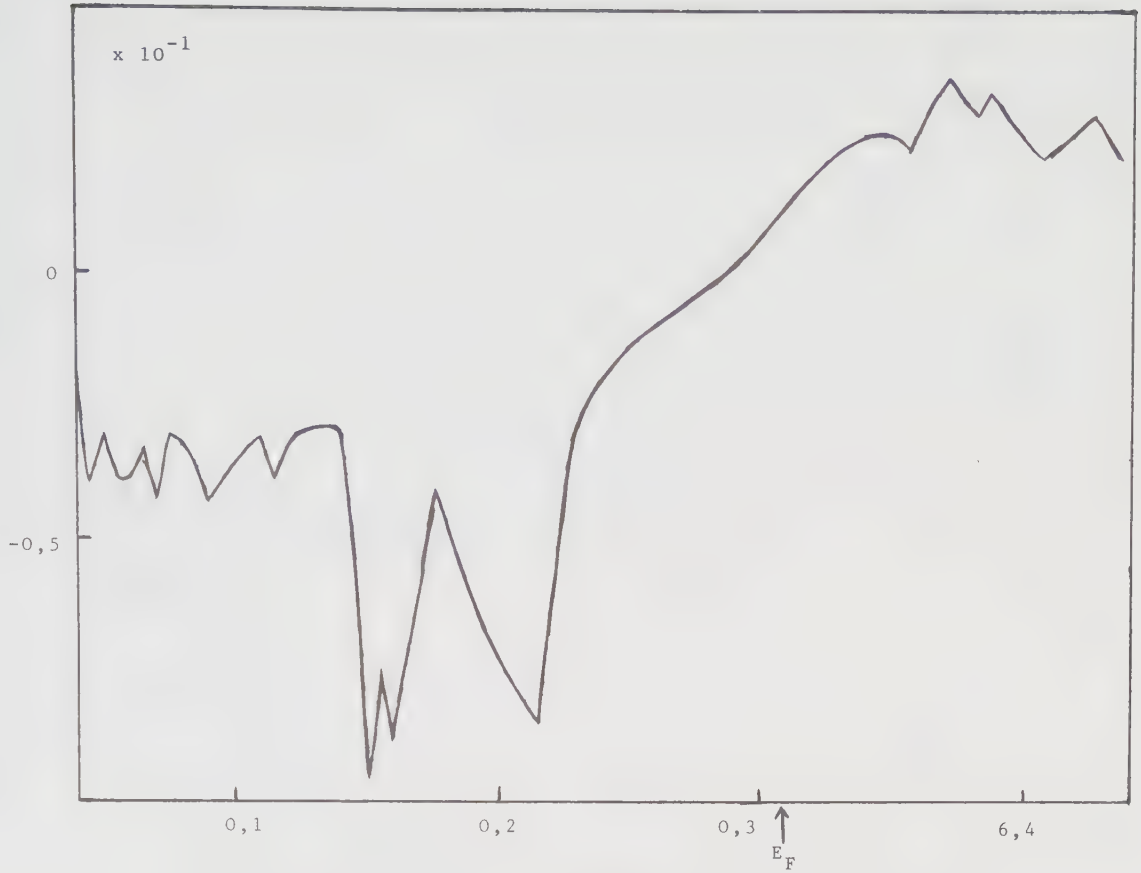
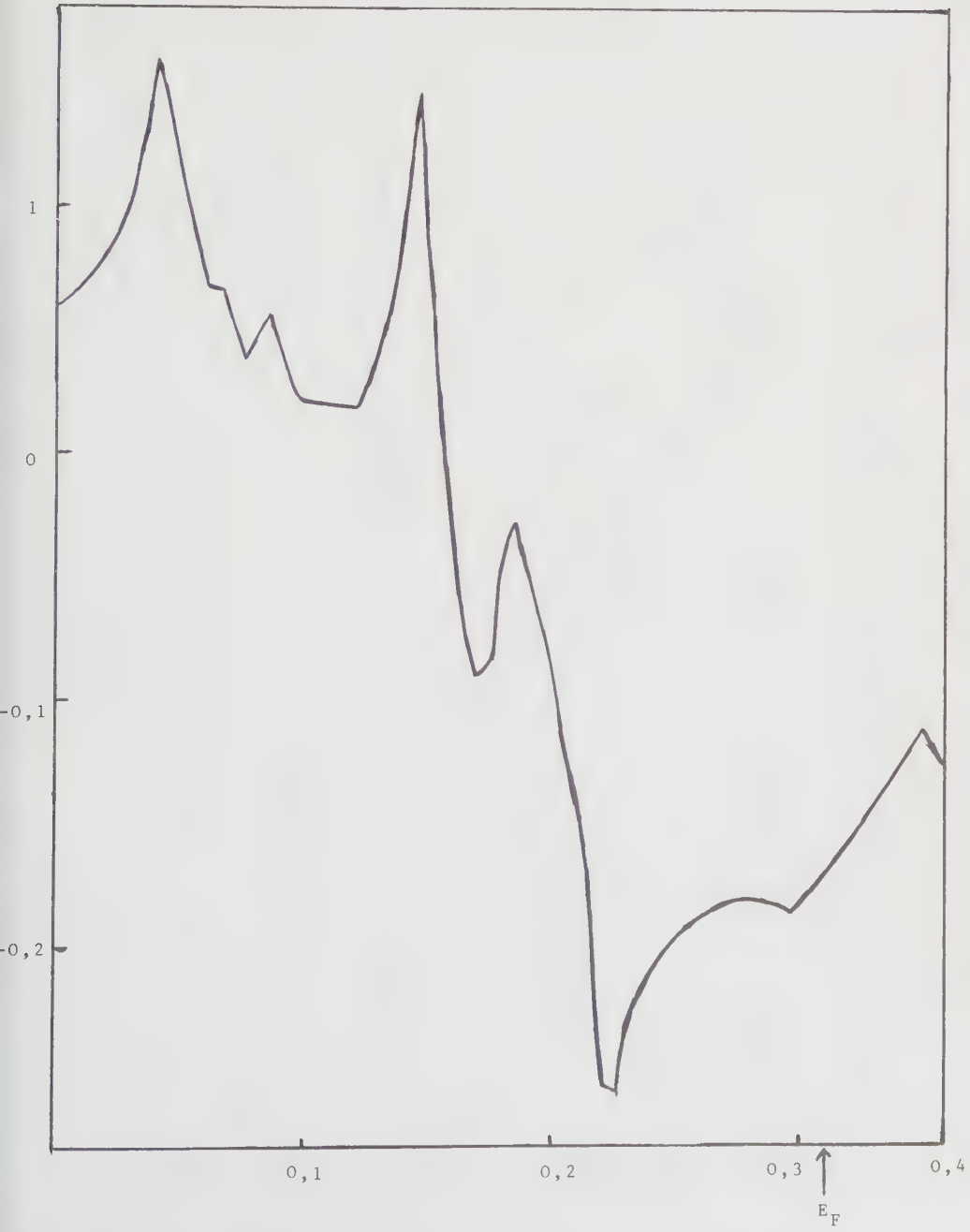


Figure 3-4

Partie imaginaire de $L^{\uparrow}(E, \Gamma'_{25})$ (unités atomiques.

Fig. 3-4

Partie réelle de $L^{\uparrow}(E, \Gamma'_{25})$ (en unités atomiques)



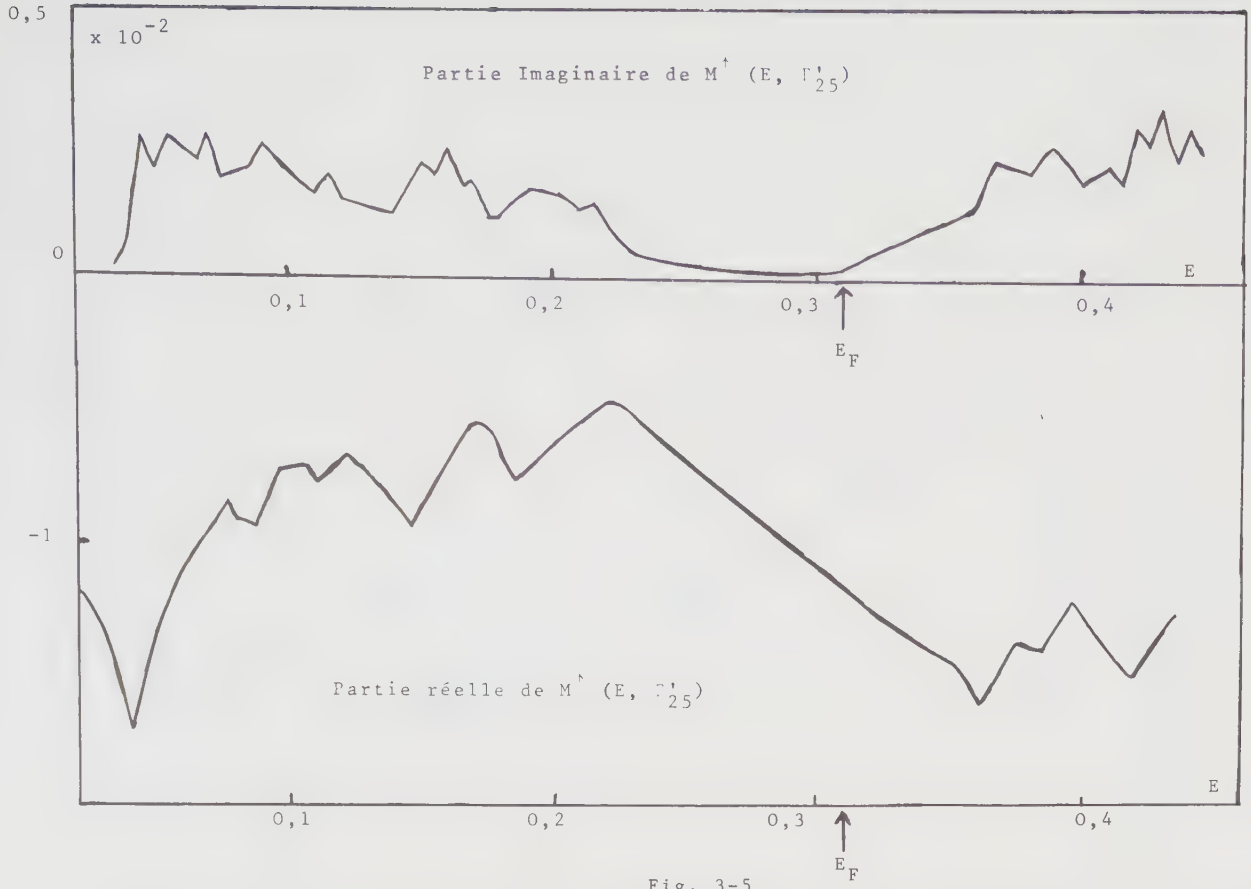

0,5
x 10^{-2}
Partie Imaginaire de $M^{\uparrow}$ (E, Γ'_{25})
0
E
0,1
0,2
0,3
0,4
E_F
-1
Partie réelle de $M^{\uparrow}$ (E, Γ'_{25})
E
0,1
0,2
0,3
0,4
E_F

Fig. 3-5

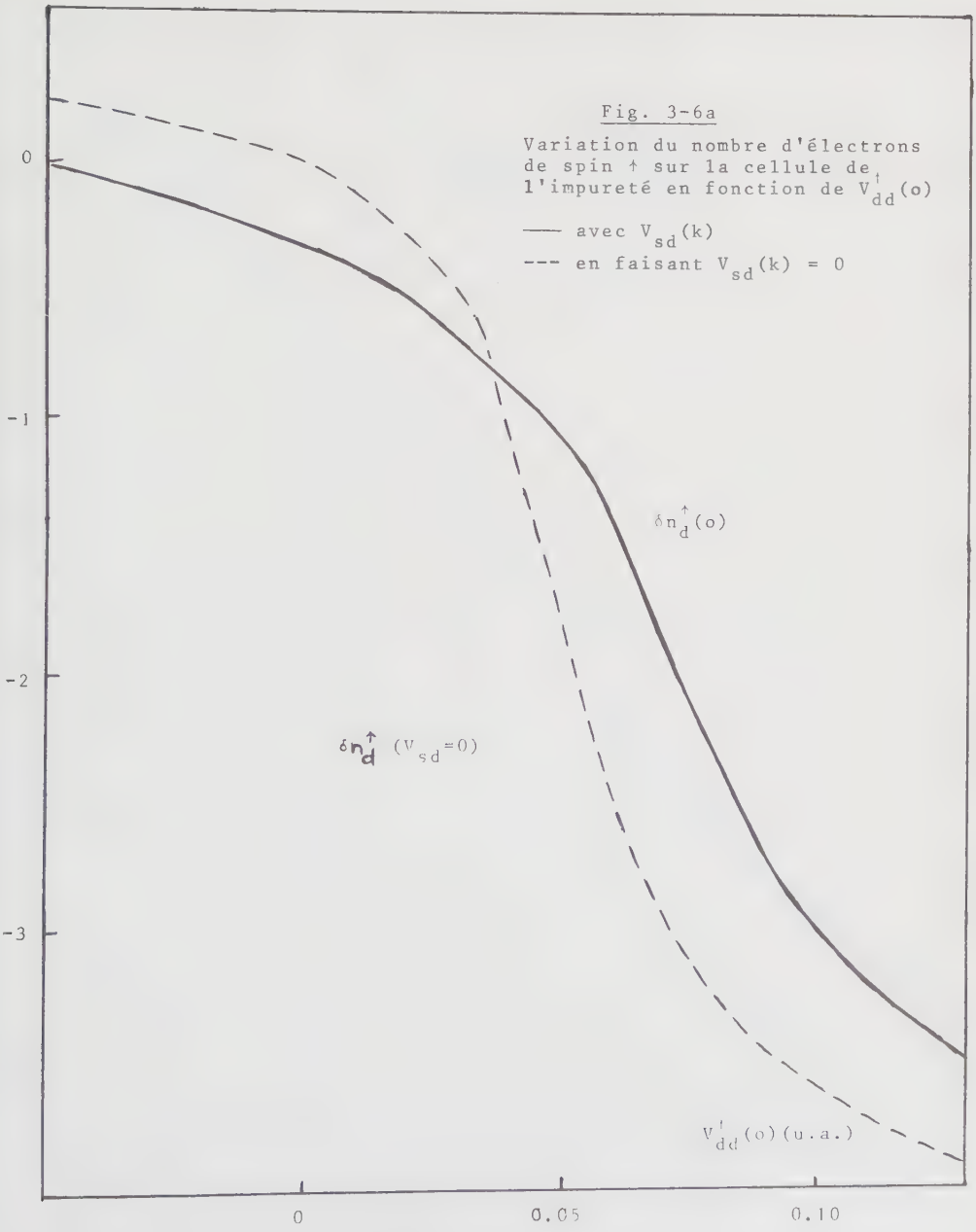


Fig. 3-6a

Variation du nombre d'électrons de spin ↑ sur la cellule de l'impureté en fonction de $V_{dd}^{\uparrow}(o)$

—— avec $V_{sd}(k)$

--- en faisant $V_{sd}(k) = 0$

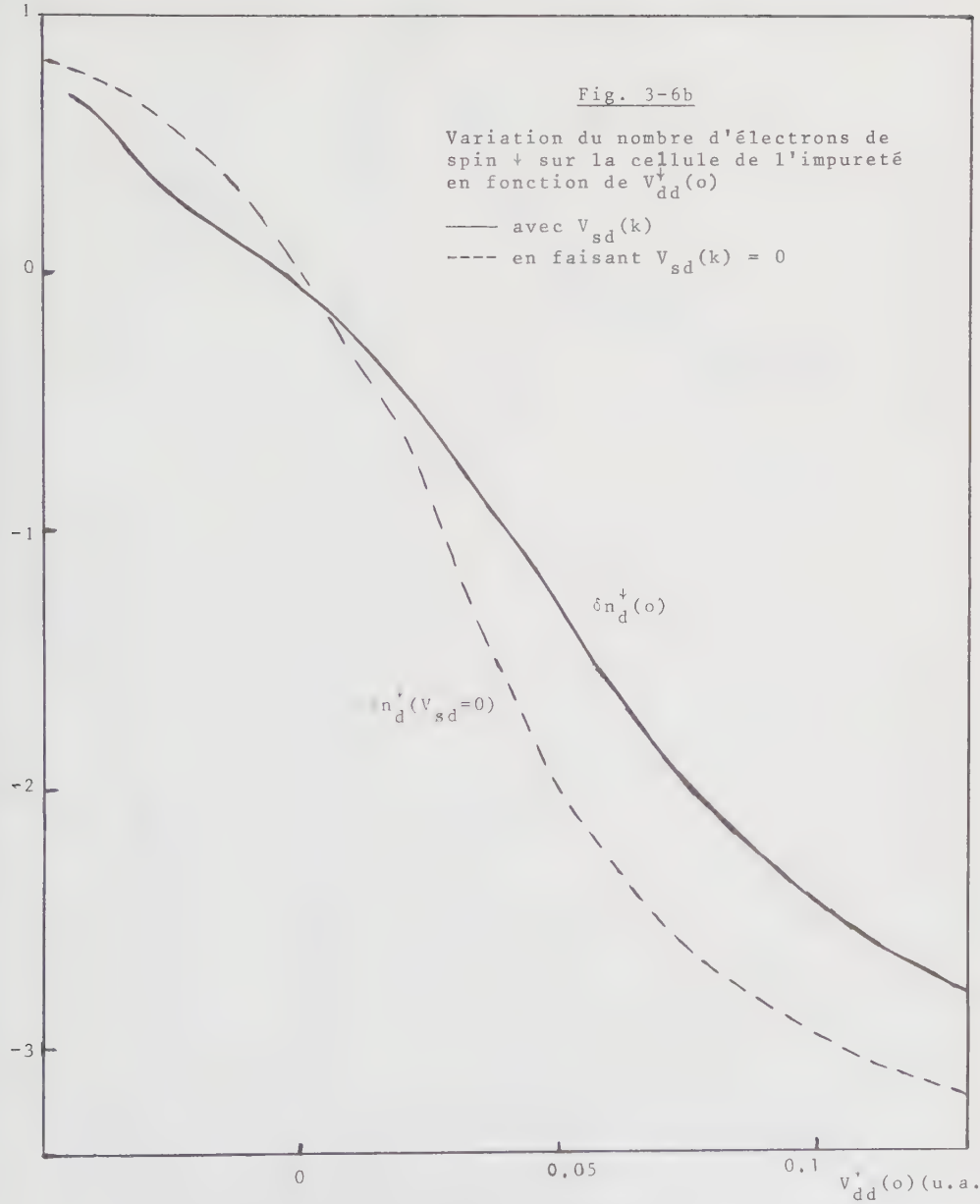


Fig. 3-6b

Variation du nombre d'électrons de spin ↓ sur la cellule de l'impureté en fonction de $V^{\downarrow}_{dd}(o)$

——— avec $V_{sd}(k)$

---- en faisant $V_{sd}(k) = 0$

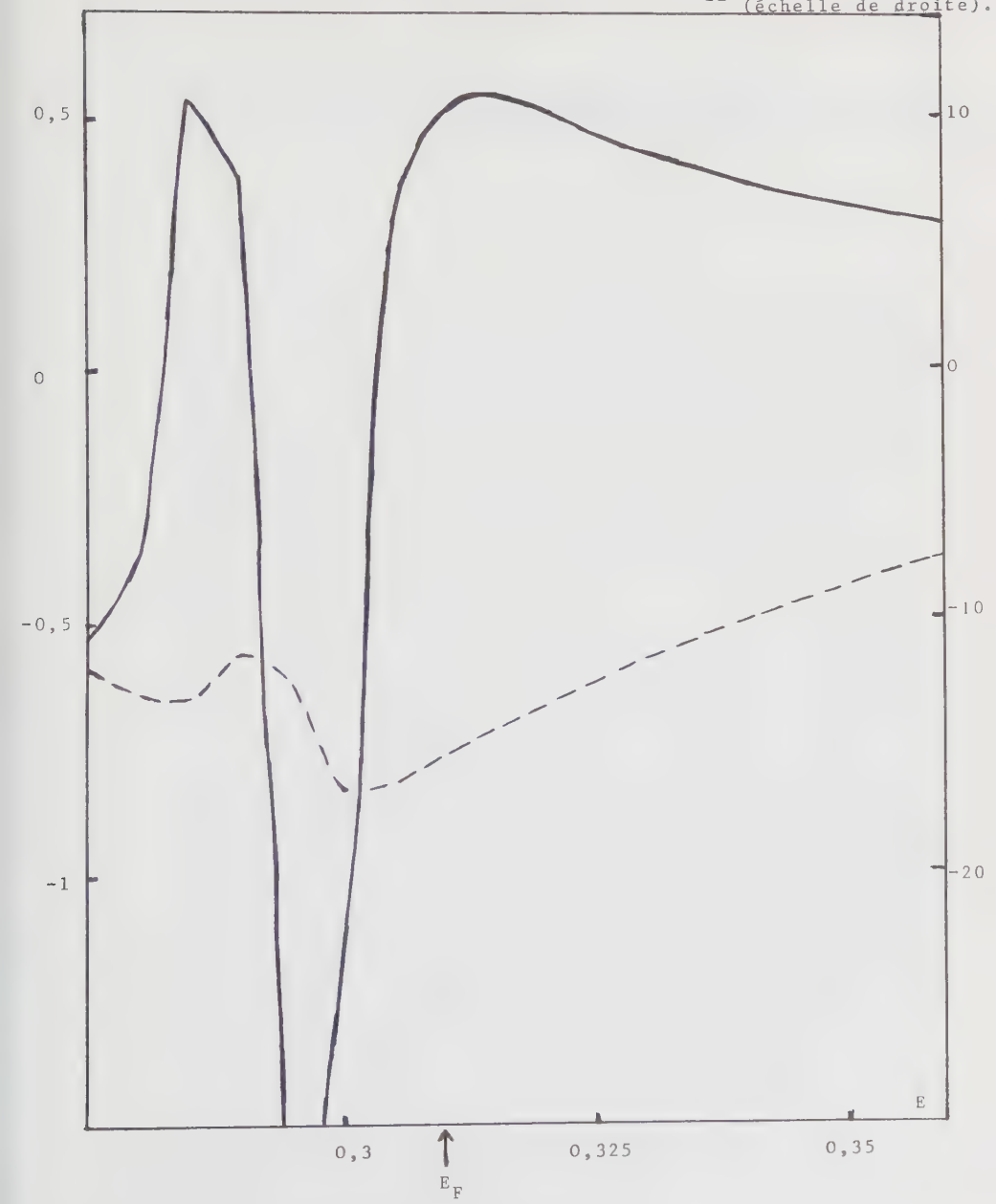
Fig. 3-7

--- charge déplacée $-Z^{\uparrow}(E,\Gamma'_{25})$ (échelle gauche),
___ variation de densité d'états $\Delta n^{\uparrow}(E,\Gamma'_{25})$ en el/at/u.a. (échelle de droite)

Fig. 3-8

--- charge déplacée $-Z^{\uparrow}(E,\Gamma_{12})$ (échelle de gauche)

___ variation de densité d'états $\Delta n^{\uparrow}(E,\Gamma_{12})$ en el/at/u.a. (échelle de droite).



CHAPITRE IV

INFLUENCE DU COUPLAGE SPIN-ORBITE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES IMPURETES DE METAUX DE TRANSITION

Introduction

Le couplage spin-orbite est important pour expliquer un certain nombre de propriétés tels le facteur g, l'anisotropie magnétique, l'anisotropie de résistivité, l'effet Hall extraordinaire. Si, dans les métaux purs une explication satisfaisante a pu être mise en avant, il n'en est pas de même dans les alliages dilués où, si l'on exepte les travaux sur l'anisotropie de résistivité et l'effet Hall extraordinaire, il n'existe pratiquement pas, du point expérimental d'études systématiques, tandis que, du point de vue théorique, aucun calcul n'a été entrepris.

En ce qui concerne les métaux purs, le calcul du facteur g dans les éléments de fin de série de transition (Ni,Pd,Pt) a été faite par Lenglart (1967), Windmiller et al (1969), Mueller et al (1970). L'anisotropie magnétique dans le fer et le nickel a été calculée par Furey (1967), Mori (1969), Kondorsky et Straube (1971) mais, ces auteurs ont du mal à expliquer la variation des constantes d'anisotropie en fonction de la température. Pour l'anisotropie de résistivité il n'apparait aucun calcul, tandis que pour l'effet de Hall extraordinaire les résultats obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants (Karplus et Luttinger 1954, Majumdar et Berger 1973).

Dans les alliages dilués de métaux de transition, bien que, à priori, une interprétation peut paraître plus facile

dans la mesure où des alliages de troisième série de transition dans une matrice de première série amènent une grosse perturbation due au couplage spin-orbite au niveau de l'impureté, il n'apparaît aucun calcul théorique. La détermination du facteur g pour les alliages de première série de transition dans le nickel a été faite par Meyer (1952), Standley et Reich (1955), Bagguley et Heath (1967), Heath et Ronaldson (1969). On notera aussi une variation importante du facteur g dans les alliages Ni Pd (Fischer et al 1968) et Ni Pt (Fischer et Besnus 1969) ; le facteur g, dans un cas augmente avec la concentration d'impureté, tandis que dans l'autre cas il diminue. L'étude de ces alliages isoélectroniques est particulièrement délicate du fait de la nécessaire non localisation du potentiel d'impureté afin de satisfaire la règle d'écran de Friedel (Demangeat et Gautier 1970). Pour l'anisotropie de résistivité Campbell et al (1970) ont proposé, pour les alliages de première série de transition dans le nickel une explication qualitative simple qui rend assez bien compte de l'anisotropie observée expérimentalement. Pour l'anisotropie magnétique Franse (1971) a donné une interprétation incomplète du phénomène. En ce qui concerne l'effet Hall extraordinaire nous citerons Giovannini (1973), Fert et Jaoul (1972), Berger (1972) mais aucune théorie quantitative n'a pu être donnée jusqu'à présent.

Nous nous proposons ici de calculer, à partir d'un modèle qui tient compte de la structure de bandes du métal pur (cf. chapitre 2 et 3), la variation du facteur g en fonction de la nature de l'impureté, ainsi que l'anisotropie de résistivité, dans les alliages dilués à base de nickel. Dans le chapitre 2 nous avons montré que la différence de stabilité et d'extension spatiale des orbitales atomiques des trois série de transition pouvait expliquer le fait que, dans les alliages à base de nickel, un état lié était extrait pour des valeurs de $|Z|$ plus petites dans la troisième série de transition que dans la prémière série. Il n'est pas évident que ce processus soit le

seul à jouer : l'effet de taille et l'influence du couplage spin-orbite (important pour les éléments de troisième série) peuvent jouer un rôle non négligeable. L'effet du couplage spin-orbite sur les impuretés de métaux de transition dans une matrice de cuivre a été calculé par Yafet (1968,1971) à partir d'un hamiltonien d'Anderson traité dans l'approximation de Hartree-Fock. La difficulté essentielle de ce modèle réside dans le fait que l'hamiltonien d'Anderson doit nécessairement satisfaire l'invariance rotationelle dans le cas où il existe un terme de spin-orbite (Coqblin et Blandin 1968, Yafet 1971). Dans notre modèle, nous supposerons que le potentiel d'impureté est localisé sur le site de la perturbation. En fait, si les équations que nous écrivons tiennent compte à la fois du couplage spin-orbite dans la matrice et sur l'impureté, nous nous sommes limités, dans les applications numériques, à l'effet du couplage spin-orbite au niveau de l'impureté ; nos résultats seront donc valables pour des impuretés de troisième série de transition dans une matrice de première série.

Dans une première partie nous écrivons l'hamiltonien Hartree-Fock du cristal perturbé dans la représentation $\{r\}$ Nous supposons connues les fonctions de Bloch $\phi_k(r)$ du métal pur satisfaisant $H_o\ \phi_k(r) = E(k)\ \phi_k(r)$ (H_o hamiltonien du métal pur). $\phi_k(r)$ est représenté dans une base mixte ($\phi_k^d(r)$, $\phi_k^s(r)$, cf chapitre I) ; pour le traitement de l'impureté, nous négligeons les termes V^{ss} et V^{sd}. Dans ce cas, les équations de la diffusion écrites dans la base $\phi_k^d(r)$ en liaisons fortes amènent à la résolution d'équations intégrodifférentielles couplées.

Dans une deuxième partie nous montrons que l'approximation usuelle qui consiste à écrire Umm' = U et Jmm' = J, où m est relatif à l'harmonique cubique dm, conserve les propriétés de symètrie de l'hamiltonien dans le cas paramagnétique ; notons que cette approximation n'est d'ailleurs pas équivalente à l'approximation correspondante où les fonctions atomiques ont

la symétrie sphérique (Yafet 1971). Nous obtenons ainsi, en introduisant en plus la règle d'écran de Friedel, un système intégrodifférentiel couplé.

Enfin, dans une dernière partie nous montrons les difficultés qui résultent de l'introduction d'un couplage ferromagnétique dans la matrice et, en particulier, de l'absence de toute relation de symétrie permettant de simplifier le problème comme c'était le cas dans les alliages paramagnétiques. Le problème n'étant pas soluble en toute généralité, nous avons négligé - parmi les éléments non diagonaux $V^{i\sigma\, j\sigma'}$ ($i\sigma \neq j\sigma'$) dans la base des orbitales atomiques $|i\sigma\rangle$ - les termes Hartree-Fock provenant du réarrangement électronique dû à l'impureté. Nous obtenons, dans cette approximation, un système intégrodifférentiel couplé que nous avons résolu. Les solutions obtenues avec couplage spin-orbite sont peu différentes de celles sans couplage spin-orbite : le couplage spin-orbite n'a que peu d'influence sur la nature des solutions (cf § 3-3). Nous calculons le facteur g local au niveau de la perturbation pour des impuretés présentant un $Z<0$; nous montrons, en particulier, que g diminue quand $|Z|$ augmente. Nous avons essentiellement résolu des équations mathématiques complexes mais nous n'avons pas donné, vu le couplage entre les bandes de spins opposés, d'explication qualitative du phénomène. Notons que ce calcul n'est donné qu'à titre d'exemple et sera repris ultérieurement car nous avons été limités :

1.) par l'hypothèse du potentiel localisé qui ne permet pas, même en introduisant le couplage spin-orbite, de retrouver la bonne polarisation locale (cf § 3-3),

2.) par le fait que la structure de bandes du métal pur que nous avons utilisée ne tient pas compte du couplage spin-orbite.

4.1. Couplage spin-orbite dans les alliages de métaux de transition à l'approximation de Hartree-Fock

Nous définissons un hamiltonien H du cristal perturbé par :

$$H = H_o + V^{ext} + \zeta \vec{L}.\vec{S} + V_c + V_{ech} \qquad (4.1)$$

H_o est l'hamiltonien du métal pur, V^{ext} est le potentiel extérieur résultant de la différence de charge matrice-impureté, $\vec{L}.\vec{S}$ est l'opérateur de couplage spin-orbite agissant uniquement sur le sous-espace des fonctions de l'impureté, ζ est la constante de couplage spin-orbite donnée par :

$$\zeta = \zeta_{imp} - \zeta_{ma} \qquad (4.2)$$

ζ_{imp} est la constante de couplage spin-orbite de l'impureté et ζ_{ma} celle de la matrice. V_c et V_{ech} sont les termes de Coulomb et d'échange du potentiel d'écran V_{HF}.

L'approximation que nous avons utilisée néglige la modification de la distribution électronique sur l'impureté dans l'alliage par rapport à ce qu'elle est dans l'atome.

Si $\phi^{\sigma}_{mk}(r)$ est fonction propre de H_o et si $\psi^{\sigma}_{mk}(r)$ est fonction propre de H alors V_c et V_{ech} dans la représentation $\{r\}$ s'écrivent :

$$\langle r|V_c|r\rangle = \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \left[\int \frac{|\psi^{\sigma}_{mk}(r')|^2}{|r-r'|}\, dr' - \int \frac{|\phi^{\sigma}_{mk}(r')|^2}{|r-r'|}\, dr' \right] \qquad (4.3)$$

$$\langle r|V_{ech}|r'\rangle = - \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \left[\frac{\psi^{\sigma}_{mk}(r)\psi^{\sigma}_{mk}(r')}{|r-r'|} - \frac{\phi^{\sigma}_{mk}(r)\phi^{\sigma}_{mk}(r')}{|r-r'|} \right]$$

$\phi^{\sigma}_{mk}(r)$ et $\psi^{\sigma}_{mk}(r)$ sont développées dans une représentation mixte (cf. chapitre I) d'ondes d fortement liées (liaisons fortes) et d'ondes presque libres (O.P.W.). Des éléments de matrice de V nous ne retiendrons que ceux entre orbitales d. Le problème de la diffusion peut alors s'écrire en ne considérant que les orbitales 3d (dans le cas d'une matrice de première série de transition). La base standard, dans le cas d'un hamiltonien H_o à symétrie cubique, est construite à partir des harmoniques cubiques

et des deux composantes dans l'espace de spins $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$:

$$\begin{array}{ll} |xy\rangle|\alpha\rangle & |xy\rangle|\beta\rangle \\ |yz\rangle|\alpha\rangle & |yz\rangle|\beta\rangle \\ |zx\rangle|\alpha\rangle & |zx\rangle|\beta\rangle \\ |x^2-y^2\rangle|\alpha\rangle & |x^2-y^2|\beta\rangle \\ |3z^2-r^2\rangle|\alpha\rangle & |3z^2-r^2\rangle|\beta\rangle \end{array} \qquad (4.4)$$

Pour le métal pur, les fonctions de Bloch dans l'approximation des liaisons fortes s'écrivent :

$$\phi^{\sigma}_{mk}(r) = 1/\sqrt{N} \sum_{\substack{i\sigma' \\ \lambda}} a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)\, e^{ik\lambda} \phi^{\sigma'}_{i}(r-\lambda) \qquad (4.5)$$

où $\phi^{\sigma'}_{i}(r)$ est l'orbitale atomique d de spin σ' centrée en r. (Dans le cas paramagnétique, sans couplage spin-orbite, la fonction de Green G^{o} du métal pur n'a que deux éléments de matrice diagonaux indépendants correspondant aux symétries Γ'_{25} et Γ_{12}).

La fonction de Bloch de l'alliage s'écrit :

$$\psi^{\sigma}_{mk}(r) = 1/\sqrt{N} \sum_{\substack{i\sigma' \\ \lambda}} A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k,\lambda)\, \phi^{\sigma'}_{i}(r-\lambda) \qquad (4.6)$$

Il n'est pas facile de calculer, en toute généralité, les éléments de matrice de V dans la base 4.4, aussi ferons-nous un certain nombre d'approximations classiques :

1) nous ne retiendrons que les termes localisés sur le site de l'impureté (termes intraatomiques),

2) des termes intraatomiques nous ne retiendrons que ceux où il ne figure qu'au plus deux orbitales différentes,

3) les intégrales de Coulomb $U_{mm'} = \langle mm'|g|mm'\rangle$ et d'échange $J_{mm'} = \langle mm'|g|m'm\rangle$ où $g = 1/|r-r'|$ seront approximés par :

$$\begin{aligned} U_{mm'} &= U \\ J_{mm'} &= J \end{aligned} \qquad (4.7)$$

Nous donnons, pour exemple, le calcul d'un élément de matrice diagonal $\langle xy\alpha|V|xy\alpha\rangle$ ainsi que d'un élément de matrice non diagonal $\langle xy\alpha|V|yz\beta\rangle$:

a. Calcul d'un élément de matrice diagonal $\langle xy_\alpha | V | xy_\alpha \rangle$

$$\langle xy_\alpha | V | xy_\alpha \rangle = \langle xy_\alpha | V^{ext} | xy_\alpha \rangle + \langle xy_\alpha | \zeta \vec{L}.\vec{S} | xy_\alpha \rangle + \langle xy_\alpha | V_{HF} | xy_\alpha \rangle \tag{4.8}$$

$$\langle xy\alpha | V^{ext} | xy\alpha \rangle = V^{ext}(\Gamma'_{25})$$

$$\langle xy\alpha | \zeta \vec{L}.\vec{S} | xy\alpha \rangle = 0$$

$$\langle xy\alpha | V_{HF} | xy\alpha \rangle =$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \sum_{\substack{ij \\ \sigma\sigma'\sigma''}} \sum_{\lambda\lambda'} \left[A^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k,\lambda)\, A^{\sigma\sigma''}_{mj}(k,\lambda') - a^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k) a^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) e^{ik(\lambda-\lambda')} \right]$$

$$\times \left[\langle i\sigma'\lambda xy\alpha | g | j\sigma''\lambda' xy\alpha \rangle - \langle i\sigma'\lambda xy\alpha | g | xy\alpha j\sigma''\lambda' \rangle \right] \tag{4.9}$$

Nous obtenons, à l'aide des approximations 1, 2, 3 :

$$\langle xy\alpha | V | xy\alpha \rangle = V^{ext}(\Gamma'_{25}) + U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \sum_{i\sigma'} \left[\left| A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k) \right|^2 - \left| a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k) \right|^2 \right]$$

$$- U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \left[\left| A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) \right|^2 - \left| a^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) \right|^2 \right] \tag{4.10}$$

$$- J \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \sum_{i \neq xy} \left[\left| A^{\sigma\alpha}_{mi}(k) \right|^2 - \left| a^{\sigma\alpha}_{mi}(k) \right|^2 \right]$$

b. Calcul d'un élément de matrice non diagonal $\langle xy_\alpha | V | yz_\beta \rangle$

De la même façon un terme non diagonal s'écrit :

$$\langle xy\alpha | V | yz\beta \rangle = \zeta/2 - \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \sum_{\substack{ij \\ \sigma\sigma'\sigma''}} \sum_{\lambda\lambda'} \langle i\sigma'\lambda' xy\alpha | g | yz\beta j\sigma''\lambda \rangle$$

$$\times \left[A^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\, A^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) - a^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\, a^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) \right]$$

Le terme de Coulomb est évidemment nul (il apparaît $\langle\alpha|\beta\rangle$) ; nous obtenons finalement :

$$\langle xy\alpha|V|yz\beta\rangle = \zeta/2 - U\frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}}\left[A^{*\sigma\beta}_{myz}(k)A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) - a^{*\sigma\beta}_{myz}(k)\,a^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)\right] \qquad (4.11)$$

$$- J\frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}}\left[A^{*\sigma\beta}_{mxy}(k)\,A^{\sigma\alpha}_{myz}(k) - a^{*\sigma\beta}_{mxy}(k)\,a^{\sigma\alpha}_{myz}(k)\right]$$

De même que $\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} a^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\,a^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int^{E_F}\langle i\sigma'|G^{o}|j\sigma''\rangle dE$,

le terme $\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} A^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\,A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$ s'exprime directement à partir des éléments de matrice, sur le site de l'impureté, de la fonction de Green G de l'alliage.

4.2. Propriétés de symétrie de l'hamiltonien V et écriture des équations intégro-différentielles (cas paramagnétique)

Dans ce paragraphe nous montrons que l'approximation $U_{mm'}=U$ et $J_{mm'}=J$ conserve la symétrie du groupe double correspondant à O_h^5 (4.2.1). Le problème sera entièrement soluble quand nous aurons introduit la règle d'écran de Friedel afin de déterminer les éléments de matrice du potentiel extérieur (4.2.2). Enfin nous donnons les équations intégro-différentielles que doivent satisfaire les éléments de matrice de V (4.2.3).

4.2.1. Propriétés de symétrie de V

La décomposition de la représentation 4.4 en représentations irréductibles pour le groupe double O_h^5 a été faite par Lenglart (1963), Friedel et al. (1964). Les représentations irréductibles issues des orbitales d sont Γ_7^+ et $2\Gamma_8^+$ et ont pour fonctions de base les combinaisons linéaires suivantes :

$$
\begin{aligned}
\Gamma_7^+ \quad & |1a\rangle = i/\sqrt{3}\left[|xy\rangle|\alpha\rangle + |yz\rangle|\beta\rangle + i|zx\rangle|\beta\rangle\right] \\
& |1b\rangle = -i/\sqrt{3}\left[|xy\rangle|\beta\rangle - |yz\rangle|\alpha\rangle + i|zx\rangle|\alpha\rangle\right]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Gamma_8^+ \quad & |2a\rangle = |x^2-y^2\rangle|\alpha\rangle \\
& |2b\rangle = |x^2-y^2\rangle|\beta\rangle \\
& |3a\rangle = |3z^2-r^2\rangle|\alpha\rangle \\
& |3b\rangle = |3z^2-r^2\rangle|\beta\rangle
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Gamma_8^+ \quad & |4a\rangle = 1/\sqrt{6}\left[2i|xy\rangle|\alpha\rangle - i|yz\rangle|\beta\rangle + |zx\rangle|\beta\rangle\right] \\
& |4b\rangle = -1/\sqrt{6}\left[2i|xy\rangle|\beta\rangle + i|yz\rangle|\alpha\rangle + |zx\rangle|\alpha\rangle\right] \\
& |5a\rangle = -1/\sqrt{2}\left[i|yz\rangle|\beta\rangle + |zx\rangle|\beta\rangle\right] \\
& |5b\rangle = -1/\sqrt{2}\left[i|yz\rangle|\alpha\rangle - |zx\rangle|\alpha\rangle\right]
\end{aligned}
\qquad (4.12)
$$

Les éléments de matrice indépendants d'un potentiel V ayant la symétrie du groupe double correspondant à O_h^5 sont, en principe au nombre de 5 (3 éléments de matrice diagonaux, un pour chaque représentation irréductible, un élément de matrice qui couple les deux représentations Γ_8^+ ainsi que son complexe conjugué).

En fait, la représentation 4.12 obtenue par Lenglart (base orthonormée dont les vecteurs sont deux à deux renversés par l'opérateur JK) entraîne la réalité des éléments de matrice. Nous avons donc dans cette base 4 éléments de matrice de V indépendants (tableau 4.1).

Dans le cas où $V = V^{ext} + \zeta \vec{L}.\vec{S}$ les éléments de matrice du tableau 4.1 se réduisent à

$$
\begin{aligned}
V_1 &= V^{ext}\ (\Gamma'_{25}) + \zeta \\
V_2 &= V^{ext}\ (\Gamma_{12}) \\
V_3 &= V^{ext}\ (\Gamma'_{25}) - \zeta/2 \\
V_4 &= \sqrt{3/2}\ \zeta \\
V^{ext}\ (\Gamma'_{25}) &= \langle xy|V^{ext}|xy\rangle
\end{aligned}
\qquad (4.13)
$$

	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b
1a	V_1									
1b		V_1								
2a			V_2				V_4			
2b				V_2				V_4		
3a					V_2				V_4	
3b						V_2				V_4
4a			V_4				V_3			
4b				V_4				V_3		
5a					V_4				V_3	
5b						V_4				V_3

Tableau 4.1

Nécessaire forme des éléments de matrice d'un potentiel V -ayant la symétrie du groupe double correspondant à O_h^5- dans la base 4.12.

Il est malaisé de déterminer les éléments de matrice de V_{HF} dans la base (Γ_7^+, Γ_8^+) aussi passons-nous par transformation unitaire dans la base 4.4. Si V a la symétrie du groupe double O_h^5 alors ses éléments de matrice dans la base équivalente 4.4 vérifient les relations du tableau 4.2.

	$xy\alpha$	$yz\alpha$	$zx\alpha$	$x^2-y^2\alpha$	$3z^2-r^2\alpha$	$xy\beta$	$yz\beta$	$zx\beta$	$x^2-y^2\alpha$	$3z^2-r^2\alpha$
$xy\alpha$	$\frac{V_1+2V_3}{3}$			$\frac{2iV_4}{\sqrt{6}}$			$\frac{V_1-V_3}{3}$	$\frac{-i(V_1-V_3)}{3}$		
$yz\alpha$		$\frac{V_1+2V_3}{3}$	$\frac{i(V_1-V_3)}{3}$			$\frac{-(V_1-V_3)}{3}$			$\frac{-iV_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{-iV_4}{\sqrt{2}}$
$zx\alpha$		$\frac{-i(V_1-V_3)}{3}$	$\frac{V_1+2V_3}{3}$			$\frac{i(V_1-V_3)}{3}$			$\frac{-V_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{V_4}{\sqrt{2}}$
$x^2-y^2\alpha$	$\frac{-2iV_4}{\sqrt{6}}$			V_2			$\frac{iV_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{V_4}{\sqrt{6}}$		
$3z^2-r^2\alpha$					V_2		$\frac{iV_4}{\sqrt{2}}$	$\frac{-V_4}{\sqrt{2}}$		
$xy\beta$		$\frac{-(V_1-V_3)}{3}$	$\frac{-i(V_1-V_3)}{3}$			$\frac{V_1+2V_3}{3}$			$\frac{-2iV_4}{\sqrt{6}}$	
$yz\beta$	$\frac{V_1-V_3}{3}$			$\frac{-iV_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{-iV_4}{\sqrt{2}}$		$\frac{V_1+2V_3}{3}$	$\frac{-i(V_1-V_3)}{3}$		
$zx\beta$	$\frac{i(V_1-V_3)}{3}$			$\frac{V_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{-V_4}{\sqrt{2}}$		$\frac{i(V_1-V_3)}{3}$	$\frac{V_1+2V_3}{3}$		
$x^2-y^2\beta$		$\frac{iV_4}{\sqrt{6}}$	$\frac{-V_4}{\sqrt{6}}$			$\frac{2iV_4}{\sqrt{6}}$			V_2	
$3z^2-r^2\beta$		$\frac{iV_4}{\sqrt{2}}$	$\frac{V_4}{\sqrt{2}}$							V_2

Tableau 4.2.

Nécessaire forme des éléments de matrice d'un potentiel V ayant la symétrie du groupe double correspondant à O_h^5 dans la base 4.4.

Nous allons montrer, en les calculant, que les éléments de matrice de V calculés dans l'approximation de Hartree-Fock vérifient bien les relations du tableau 4.2. Le problème est alors grandement simplifié.

Démonstration de la proposition

Les éléments de matrice, sur l'impureté, de la fonction de Green de l'alliage G sont obtenus en remplaçant V_i par G_i ($i = 1, 2, 3$) ; nous pouvons aussi remplacer le terme non diagonal V_4 par G_4 car $\langle 2a|G|4a\rangle = \langle 4a|G|2a\rangle$. Nous obtenons ainsi les expressions des éléments de matrice V en fonction de la partie imaginaire des G_i :

1) Termes sur la diagonale

L'élément de matrice $\langle xy\alpha|V|xy\alpha\rangle$ est donné par 4.10; il peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned}\langle xy\alpha|V|xy\alpha\rangle &= V^{ext}(\Gamma'_{25}) \\ &-2U\frac{Im}{\pi}\int^{E_F} dE\Big[G_1(E)-G_1^o(E) + 2(G_3(E) - G_3^o(E)) \\ &\qquad + 2(G_2(E) - G_2^o(E))\Big] \\ &+ U\frac{Im}{\pi}\int^{E_F}\frac{dE}{3}\Big[G_1(E) - G_1^o(E) + 2(G_3(E) - G_3^o(E))\Big] \\ &+ 2J\frac{Im}{\pi}\int^{E_F} dE\Big[\frac{G_1(E)-G_1^o(E)}{3} + \frac{2}{3}(G_3(E) - G_3^o(E)) + G_2(E) - G_2^o(E)\Big]\end{aligned} \tag{4.14}$$

Nous montrons ainsi que les éléments de matrice diagonaux de V vérifient bien les conditions du tableau 4.2.

2) Termes en dehors de la diagonale

2a. Termes sans spin-flip

$$\langle xy\alpha|V|x^2-y^2\alpha\rangle = i\zeta + \langle xy\alpha|V_c|x^2-y^2\alpha\rangle + \langle xy\alpha|V_{ech}|x^2-y^2\alpha\rangle$$

$$\langle xy\alpha|V_c|x^2-y^2\alpha\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}}\sum_{\substack{ij\\ \sigma'\sigma''}}\langle i\sigma' xy\alpha|g|j\sigma'' x^2-y^2\alpha\rangle$$

$$\times\Big[A^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)A^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) - a^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\, a^{\sigma\sigma''}_{mj}(k)\Big]$$

$$= J \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{\sigma'} A^{*\sigma\sigma'}_{mxy}(k)\, A^{\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k) - a^{*\sigma\sigma'}_{mxy}(k)\, a^{\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k)$$

$$+ J \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{\sigma'} \left[A^{*\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k)\, A^{\sigma\sigma'}_{mxy}(k) - a^{*\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k)\, a^{\sigma\sigma'}_{mxy}(k) \right] \qquad (4.15)$$

Montrons que ce terme 4.15 est nul :

$$\langle xy\alpha | G | x^2-y^2\alpha \rangle = - \langle x^2-y^2\alpha | G | xy\alpha \rangle \qquad (4.16a)$$

$$\langle xy\alpha | G | x^2-y^2\alpha \rangle = PP \sum_{\substack{mk \\ \sigma}} \frac{A^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)}{E-E^{\sigma}_{m}(k)}$$

$$- i\pi \sum_{\substack{mk \\ \sigma}} A^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)\, \delta(E-E^{\sigma}_{m}(k))$$

$$\langle x^2-y^2\alpha | G | xy\alpha \rangle = PP \sum_{\substack{mk \\ \sigma}} \frac{A^{*\sigma\alpha}_{mxy}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)}{E-E^{\sigma}_{m}(k)}$$

$$- i\pi \sum_{\substack{mk \\ \sigma}} A^{*\sigma\alpha}_{mxy}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, \delta(E-E^{\sigma}_{m}(k))$$

Ce qui se met, avec des notations évidentes, sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle xy\alpha | G | x^2-y^2\alpha \rangle &= A - i\pi B \\ \langle x^2-y^2\alpha | G | xy\alpha \rangle &= A^{*} - i\pi B^{*} \end{aligned} \qquad (4.16b)$$

En tenant compte de 4.16a

$$A + A^{*} - i\pi (B + B^{*}) = 0 \qquad (4.16c)$$

De 4.16c nous déduisons que $\sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} A^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)$ est

imaginaire pur, donc :

$$\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} A^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) = \frac{-2i}{\sqrt{6}} \frac{Im}{\pi} \int^{E_F} G_4(E)dE \qquad (4.16d)$$

En introduisant 4.16d dans 4.15 nous montrons que ce terme est nul.

Le terme d'échange se calcule de façon analogue et nous obtenons :

$$\langle xy\alpha|V|x^2-y^2\alpha\rangle = i\zeta + \frac{2i}{\sqrt{6}} (U-J) \frac{Im}{\pi} \int^{E_F} dE \left[G_4(E) - G_4^o(E)\right]$$

ou encore :

$$V_4 = \zeta \frac{\sqrt{6}}{2} + (U-J) \frac{Im}{\pi} \int^{E_F} dE \left[G_4(E) - G_4^o(E)\right] \qquad (4.17)$$

De même,

$$\langle yz\alpha|V|zx\alpha\rangle = i\zeta/2 + i/3\,(U-J) \frac{Im}{\pi} \int^{E_F} \left[G_1(E)-G_1^o(E) - (G_3(E)-G_3^o(E))\right]dE$$

$$\frac{i(V_1''-V_3)}{3} \qquad (4.18)$$

2.B. Termes avec spin-flip

$$\langle xy\alpha|V|yz\beta\rangle = \zeta/2 + \frac{(U-J)}{3} \frac{Im}{\pi} \int^{E_F} dE \left[G_1(E)-G_1^o(E)-(G_3(E)-G_3^o(E))\right]$$

$$\frac{V_1''-V_3}{3} \qquad (4.19)$$

Le calcul des autres termes du tableau 4.2 est similaire. Nous montrons ainsi que les éléments de matrice de V vérifient bien les relations de symétrie du tableau 4.2. Il nous reste à déterminer explicitement V_1, V_2, V_3, V_4.

Remarque

Dans le cas où H_o est à symétrie sphérique Yafet (1971) utilise les approximations suivantes :

$$\tilde{U}_{mm'} = \int Y_1^{*m}(r') \frac{Y_1^m(r')\, Y_1^{*m'}(r)\, Y_1^{m'}(r)}{|r-r'|} drdr' = \tilde{U}$$

$$\tilde{J}_{mm'} = \int Y_1^{*m}(r') \frac{Y_1^{m'}(r')\, Y_1^{*m'}(r)\, Y_1^{m}(r)}{|r-r'|} drdr' = \tilde{J} \qquad (4.20)$$

Il viole dans ce cas, au premier ordre en perturbation, l'invariance rotationelle de l'hamiltonien. Nous montrons dans l'appendice D -en dehors d'une méthode de perturbation- que l'approximation 4.20 viole l'invariance rotationelle de l'hamiltonien H. L'explication de cela doit être recherché dans le fait que les approximations 4.20 et 4.7 ne sont pas équivalentes ; en particulier :

$$\begin{aligned} Jxy\ x^2-y^2 &= J \quad \text{(approx. 4.7)} \\ &= J/2 \quad \text{(approx. 4.20)} \end{aligned}$$

4.2.2. Détermination de l'écran

Le nombre d'états déplacés, par les états d'énergie $E'<E$, par le potentiel d'impureté est donné par :

$$Z(E) = -1/\pi \arg \det |1-VG^o| \qquad (4.21)$$

Nous nous placerons dans la base irréductible du groupe double correspondant à O_h^5 ; pour Γ_7^+ nous avons immédiatement

$$Z(E,\Gamma_7^+) = -2/\pi \arg (1-V_1 G_1^o(E)) \qquad (4.22a)$$

De même, pour $Z(\Gamma_8^+)$:

$$Z(\Gamma_8^+) = \frac{-4}{\pi} \arg \begin{vmatrix} 1-V_2G_2^o(E) - V_4G_4^o(E) & -V_4G_3^o(E)-V_2G_4^o(E) \\ -V_4G_2^o(E) - V_3G_4^o(E) & 1-V_3G_3^o(E) - V_4G_4^o(E) \end{vmatrix} \qquad (4.22b)$$

Négliger le couplage spin-orbite dans la matrice c'est écrire :

$$\begin{aligned} G_1^o(E) &= G_{\Gamma'_{25}}^o(E) \\ G_2^o(E) &= G_{\Gamma_{12}}^o(E) \\ G_3^o(E) &= G_{\Gamma'_{25}}^o(E) \\ G_4^o(E) &= 0 \end{aligned} \qquad (2.23a)$$

Dans ce cas, nous obtenons pour Z(E), la relation suivante :

$$Z(E) = 2/\pi \text{ arctg } \frac{-\pi V_1 n_{\Gamma'_{25}}(E)}{1-V_1 F_{\Gamma'_{25}}(E)} \qquad (2.23b)$$

$$- \frac{4}{\pi} \arg\left[(1-V_2 G^o_{\Gamma_{12}}(E))(1-V_3 G^o_{\Gamma'_{25}}(E)) - V_4^2 G^o_{\Gamma'_{25}}(E) G^o_{\Gamma_{12}}(E) \right]$$

D'après la règle de somme de Friedel (Z étant la différence de valence matrice impureté) nous avons :

$$Z = Z(E_F) \qquad (4.24)$$

4.2.3. Equations intégro différentielles donnant les éléments de matrice du potentiel d'impureté

Nous écrivons les éléments de matrice de V en fonction des coefficients $A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$ du développement des fonctions de Bloch $\psi^{\sigma}_{mk}(r)$ dans la base des harmoniques cubiques :

$$\frac{V_1+2V_3}{3} = V^{ext}(\Gamma'_{25}) + U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i\sigma'} \left[|A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)|^2 - |a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)|^2 \right]$$

$$- \frac{1}{N} U \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \left[|A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)|^2 - |a^{\sigma\alpha}_{mxy}(k)|^2 \right] \qquad (4.25a)$$

$$- \frac{1}{N} J \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i \neq xy} \left[|A^{\sigma\alpha}_{mi}(k)|^2 - |a^{\sigma\alpha}_{mi}(k)|^2 \right]$$

$$V_2 = V^{ext}(\Gamma_{12}) + U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i\sigma'} \left[|A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)|^2 - |a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)|^2 \right]$$

$$-\frac{1}{N}\,U \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \left[|A^{\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)|^2 - |a^{\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)|^2 \right] \qquad (4.25b)$$

$$-\frac{1}{N}\,J \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \sum_{i\neq x^2-y^2} \left[|A^{\sigma\alpha}_{mi}(k)|^2 - |a^{\sigma\alpha}_{mi}(k)|^2 \right]$$

$$\frac{V_1-V_3}{3} = \zeta/2 - (U-J)\,\frac{1}{N} \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \left[A^{*\sigma\beta}_{myz}(k)\, A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) - a^{*\sigma\beta}_{myz}(k)\, a^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) \right] \qquad (4.25c)$$

$$\frac{2iV_4}{\sqrt{6}} = i\zeta - (U-J)\,\frac{1}{N} \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \left[A^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k) A^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) - a^{*\sigma\alpha}_{mx^2-y^2}(k)\, a^{\sigma\alpha}_{mxy}(k) \right] \qquad (5.25d)$$

Les $A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$ se déduisent simplement des $a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$ en utilisant les relations de la diffusion :

$$\psi = \phi + G^o V \psi \qquad (4.26a)$$

ou encore, en explicitant :

$$A^{\sigma\sigma''}_{ml}(k) = a^{\sigma\sigma''}_{ml}(k) + \langle l\sigma''|G^o \sum_{j\sigma_1} |j\sigma_1\rangle\langle j\sigma_1|V \sum_{i\sigma'} |i\sigma'\rangle\, A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k) \qquad (4.26b)$$

Dans le cas où il n'y a pas de couplage spin orbite au niveau de la matrice, G^o est diagonal et :

$$A^{\sigma\sigma''}_{ml}(k) = a^{\sigma\sigma''}_{ml}(k) + G^{o\sigma\sigma''}_{l}(E) \sum_{i\sigma'} \langle l\sigma''|V|i\sigma'\rangle\, A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k) \qquad (4.26c)$$

Les équations 4.26c forment un système de 10 équations linéaires ; nous l'écrirons explicitement dans l'appendice E. Ce système 4.26c est réductible en deux sous-systèmes irréductibles définis par :

1) $A^{\sigma\alpha}_{m1}(k)$, $A^{\sigma\alpha}_{m4}(k)$, $A^{\sigma\beta}_{m2}(k)$, $A^{\sigma\beta}_{m3}(k)$, $A^{\sigma\alpha}_{m5}(k)$

2) $A^{\sigma\alpha}_{m2}(k)$, $A^{\sigma\alpha}_{m3}(k)$, $A^{\sigma\beta}_{m1}(k)$, $A^{\sigma\beta}_{m4}(k)$, $A^{\sigma\beta}_{m5}(k)$

Nous obtenons, en résolvant le système 4.26c (appendice E), les expressions des $A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$ en fonction des $a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)$, de $G^{o}_{\Gamma_i}(E)$ et des éléments de matrice de V (V_1, V_2, V_3, V_4) :

$$\begin{cases} A^{\sigma\sigma'}_{mi}(k) = \sum_{j\sigma''} C^{\sigma'\sigma''}_{ij} a^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) \\ C^{\sigma'\sigma''}_{ij}(k) = f(G^{o\sigma}_{\Gamma_i}, V_1, V_2, V_3, V_4) \end{cases} \qquad (4.27)$$

Le système 4.23, 4.25, 4.27 est entièrement soluble si l'on s'est donné une valeur pour ζ, Z, U, J ; en ce qui concerne les éléments de matrice du potentiel extérieur V^{ext}, c'est-à-dire $V^{ext}(\Gamma'_{25})$ et $V^{ext}(\Gamma_{12})$ nous faisons l'approximation habituelle qui consiste à écrire :

$$V^{ext}(\Gamma'_{25}) = V^{ext}(\Gamma_{12}) = V^{ext}(\Gamma_1) \qquad (4.28)$$

La résolution numérique du système intégro-différentiel ci-dessus est en dehors du cadre de la présente étude.

4.3. Equations intégro différentielles dans le cas d'une matrice ferromagnétique. Détermination du facteur g.

Dans ce paragraphe, nous déterminons le système intégro-différentiel que doivent vérifier les éléments de matrice du potentiel d'impureté dans le cas où la matrice est ferromagnétique (4.3.1). Puis nous calculons numériquement, à l'aide de la structure de bandes du nickel de Zornberg (cf. chapitre 3), l'influence du couplage spin-orbite sur la structure électronique des états liés virtuels (4.3.2). Enfin, nous présentons les résultats relatifs au calcul du facteur g (4.3.3), nous discutons les limites de notre modèle et nous donnons les extensions possibles (4.3.4).

4.3.1. Ecriture des équations intégro différentielles

La symétrie du problème est abaissée et il y a couplage entre Γ_7^+ et Γ_8^+. En fait, il n'y a plus aucune relation de symétrie. Dans le cas H_o sphérique et paramagnétique j est un bon

nombre quantique qui prend les deux valeurs $j=\ell-1/2$ et $j=\ell+1/2$. Nous avons alors une décomposition en deux niveaux $j=5/2$ 6 fois dégénéré et $j=3/2$ 4 fois dégénéré. Quand on applique un champ magnétique (état ferro) la dégénérescence est entièrement levée. Dans un cristal cubique où la symétrie est moins élevée que dans le cas sphérique, la dégénérescence est aussi entièrement levée.

Nous faisons ici les approximations suivantes :

1) le couplage spin-orbite est non nul sur le seul site de l'impureté,
2) nous ne considérons des éléments de matrice de V_{HF} dans la base des harmoniques cubiques que ceux apparaissant sur la diagonale (tableau 4.3).

	$xy\alpha$	$yz\alpha$	$zx\alpha$	$x^2-y^2\alpha$	$3z^2-r^2\alpha$	$xy\beta$	$yz\beta$	$zx\beta$	$x^2-y^2\alpha$	$3z^2-r^2\alpha$
$xy\alpha$	V_1^α			$i\zeta$			$\zeta/2$	$-i\zeta/2$		
$yz\alpha$		V_2^α	$i\zeta/2$			$-\zeta/2$			$-i\zeta/2$	$-\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$
$zx\alpha$		$-i\zeta/2$	V_3^α			$i\zeta/2$			$-\zeta/2$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$
$x^2-y^2\alpha$	$-i\zeta$			V_4^α			$i\zeta/2$	$\zeta/2$		
$3z^2-r^2\alpha$					V_5^α		$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{-\sqrt{3}}{2}\zeta$		
$xy\beta$		$-\zeta/2$	$-i\zeta/2$			V_1^β			$-i\zeta$	
$yz\beta$	$\zeta/2$			$-i\zeta/2$	$\frac{-i\sqrt{3}}{2}\zeta$		V_2^β	$-i\zeta/2$		
$zx\beta$	$i\zeta/2$			$\zeta/2$	$\frac{-\sqrt{3}}{2}\zeta$		$i\zeta/2$	V_3^β		
$x^2-y^2\beta$		$i\zeta/2$	$-\zeta/2$			$i\zeta$			V_4^β	
$3z^2-r^2\beta$		$\frac{i\sqrt{3}}{2}\zeta$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\zeta$							V_5^β

Tableau 4.3

Eléments de matrice de V dans la base des harmoniques cubiques dans le cas d'une matrice ferromagnétique (les éléments de matric de V_{HF} en dehors de la diagonale ne sont pas pris en compte).

Les éléments de matrice V_1^{σ} sont donnés par :

$$V_1^{\sigma'} = V^{ext}(\Gamma_1) + U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i\sigma'} \left[|A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right]$$

$$- U \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \left[|A_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right] \qquad (4.29)$$

$$- J \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i \neq l} \left[|A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right]$$

L'approximation $V^{ext}(\Gamma_1) = V^{ext}(\Gamma_1)$ est faite ; nous remarquons que le terme de Hartree V_H ne dépend ni de l, ni de σ'. De plus, en posant :

$$V_J^{\sigma'} = - J \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{i} |A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \qquad (4.30),$$

nous obtenons :

$$V_1^{\sigma'} = V^{ext}(\Gamma_1) + V_H + V_J^{\sigma'}$$

$$- (U-J) \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \cdot \\ occ}} \left[|A_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right] \qquad (4.31)$$

Nous symétrisons le potentiel en en prenant la valeur moyenne, pour un spin donné :

$$V^{\sigma'} = V^{ext}(\Gamma_1) + V_H \frac{-(U+4J)}{5} \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{l} \left[|A_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{ml}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right] \qquad (4.32)$$

Nous poserons $\frac{U+4J}{5} = \bar{J}$ où $\bar{J}$ est l'intégrale d'échange de la matrice.

Les coefficients $A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k)$ vérifient les équations de la diffusion obtenues dans le cas paramagnétique (relation E-2 de l'appen-

dice E) à condition de remplacer :

$$\begin{aligned}
&\frac{V_1+2V_3}{3}\, A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k) \quad \text{par} \quad V^{\sigma'}\, A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k)\\
&V_2\ A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k) \quad \text{par} \quad V^{\sigma'}\, A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k)\\
&\frac{2V_4}{\sqrt{6}} \quad \text{par} \quad \zeta\\
&\frac{V_1-V_3}{3} \quad \text{par} \quad \zeta/2
\end{aligned} \tag{4.33}$$

La résolution du système (E-2 ; 4.33) nous donne les coefficients $A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k)$ en fonction des $a_{mj}^{\sigma\sigma'}(k)$, ces derniers sont relatifs à la structure de bandes du métal pur (cf. 4.27)

$$A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k) = \sum_{l\sigma''} C_{jl}^{\sigma'\sigma''}\, a_{ml}^{\sigma\sigma''}(k) \tag{4.34}$$

A partir de 4.32 nous obtenons la relation d'échange entre $V^{\uparrow}$ et $V^{\downarrow}$:

$$V^{\uparrow} - V^{\downarrow} = V_{\bar{J}}^{\uparrow} - V_{\bar{J}}^{\downarrow} \tag{4.35}$$

où $V_{\bar{J}}^{\sigma'} = -\bar{J}\,\frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ o\sigma cc}} \sum_{i} \left[|A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 - |a_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \right]$

Le nombre d'états déplacés par les énergies E'<E est donné après quelques manipulations sur un déterminant 10 x 10 par :

$$Z(E) = -\frac{1}{\pi} \arg\,(P^{\alpha}P^{\beta}R^{\alpha}R^{\beta})$$

avec $P^{\iota} = D^{\alpha}(\Gamma_{12})\, D^{\beta}(\Gamma'_{25}-\zeta/2) - 3/2\ \zeta^2\, G^{o}_{\Gamma_{12}}(E)\, G^{o\beta}_{\Gamma'_{25}}(E)$

$$R^{\alpha} = D^{\alpha}(\Gamma'_{25}\zeta)\, D^{\beta}(\Gamma_{12})\, D^{\beta}(\Gamma'_{25}\zeta) + \zeta G^{o}_{\Gamma'_{25}}(E)\, D^{\alpha}(\Gamma'_{25}\zeta)\, D^{\beta}(\Gamma_{12}\zeta)$$

$$+ \zeta/2\ G^{o\alpha}_{\Gamma'_{25}}(E)\, D^{\beta}(\Gamma'_{25}\zeta)\, D^{\beta}(\Gamma_{12}\zeta)$$

$$D^{\sigma}(\Gamma_1\zeta) = 1 - (V^{\sigma}+\zeta)\, G^{oo\sigma}_{\Gamma_1}(E) \qquad (4.36)$$

P^{β} et R^{β} sont obtenus par permutation de α, β.

4.3.2. Application numérique aux alliages dilués de métaux de transition dans une matrice de nickel

Dans ce paragraphe nous étudions les modifications introduites par le couplage spin-orbite sur la structure électronique des impuretés de transition dans un ferromagnétique, et nous montrons que la nature des solutions obtenues n'est pas modifiée par rapport à celles déterminées au chapitre 2 (avec ζ=0).

Nous donnons d'abord les paramètres du calcul :

- la structure de bandes du nickel est déterminée à partir de l'ensemble de paramètres n° 4 du schéma d'interpolation de Zornberg (cf. chapitre III) avec ζ_{ma}=0,

- le décalage ΔE_d des deux sous-bandes de spins ↑ et ↓ est relié à $\bar{J}$ par $\Delta E_d = 0.6\ \bar{J}$,

- le paramètre de spin-orbite ζ est pris égal à la valeur atomique (soit 0,42 e.V. dans le cas du Platine).

Nous déterminons les solutions du système 4.34, 4.35, 4.36 pour des impuretés de troisième série de transition. (Z=-1, -2, -3, -4) dans une matrice de nickel. Les solutions ($V_o^{\uparrow}$, $V_o^{\downarrow}$) obtenues dans le cas sans couplage spin-orbite (cf. chapitres 2 et 3) sont au nombre de 3 pour une valeur de Z donnée.

Nous rappelons brièvement les caractéristiques de ces solutions que nous avons déjà discutées au chapitre 2 : ces solutions se décomposent en une solution sans état lié dans la bande d↑ notée S.N.L. ($V_o^{\downarrow}>o$) tandis que les deux autres présentent un état lié extrait de la bande d↑, la première notée S.E.L. (sans état lié dans la bande d↓) la seconde notée S.I. (état résonant dans la bande d↓). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.4. Il apparaît clairement que la S.N.L. présente une variation de moment magnétique positive par impureté, tandis que la S.E.L. a une variation de l'ordre de -4, -5 et la S.I. de l'ordre de -1. La recherche de la solution physique peut être déterminée par référence aux résultats expérimentaux, en particulier nous retenons, pour les impuretés de première série de transition dans le

nickel la S.N.L. pour Z=-1, -2, -3 ; pour Z=-4, nous avons retenu la S.E.L. (cf. chapitre 3). Pour les alliages de troisième série de transition à base de nickel, pour Z=-1 le problème se révèle délicat, nous le rediscuterons en tenant compte du couplage spin-orbite ; pour Z=-2, -3, -4 il nous faut choisir entre les deux solutions avec états liés extraits de d↑ (S.I., S.E.L.).

En prenant $V_o^{\uparrow}$ et $V_o^{\downarrow}$ comme couple de solution d'essai nous obtenons aisément le couple de solutions $V^{\uparrow}$, $V^{\downarrow}$ qui vérifient, pour une valeur de Z donnée, les équations 4.34, 4.35, 4.36. Nous donnons dans le tableau 4.4 les résultats obtenus (nous avons utilisé, pour les impuretés de troisième série la valeur de 0,42 e.V. pour le paramètre ζ).

Les résultats reportés sur le tableau 4.4. appèlent les commentaires suivants :

1) les solutions obtenues avec couplage spin-orbite sont de même nature que celles obtenues sans couplage spin-orbite,

2) la discussion faite dans le chapitre 2 et rappelée brièvement précédemment n'est pas modifiée par le couplage spin-orbite.

4.3.3. Facteur g dans les alliages de transition ferromagnétiques

En prenant, comme dans tout le paragraphe 4.3, l'axe de quantification suivant Z, nous avons :

$$\langle \mu \rangle_Z = \mu_B (\langle L \rangle_Z + \langle 2\, S \rangle_Z)$$

$$= g \mu_B \langle S \rangle_Z \qquad (4.37)$$

où $\langle \mu \rangle_Z$ et g sont respectivement le moment magnétique et le facteur gyromagnétique:

$$g = 2 + \frac{\langle L \rangle_Z}{\langle S \rangle_Z} \qquad (4.38)$$

Les valeurs moyennes de L_Z et S_Z sont définies par :

$$\langle L \rangle_Z = \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{\substack{ij \\ \sigma'\sigma''}} \sum_{\lambda\lambda'} A_{mi}^{*\sigma\sigma'}(k,\lambda)\, A_{mj}^{\sigma\sigma''}(k,\lambda') \langle i\sigma'\lambda | L_Z | j\sigma''\lambda' \rangle \qquad (4.39a)$$

$$\langle S \rangle_Z = \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ \sigma \\ occ}} \sum_{\substack{i,j \\ \sigma\sigma''}} \sum_{\lambda\lambda'} A_{mi}^{*\sigma\sigma'}(k,\lambda)\, A_{mj}^{\sigma\sigma''}(k,\lambda') \langle i\sigma'\lambda | S_Z | j\sigma''\lambda' \rangle \qquad (4.39b)$$

Z	Nature de la solution	$V_o^{\uparrow}$	$V^{\uparrow}$	$V_o^{\downarrow}$	$V^{\downarrow}$	$\frac{d\bar{\mu}}{dc}=Z^{\uparrow}(E_F)-Z^{\downarrow}(E_F)$
-1	S.N.L.	-0.0216	-0.0185	0.0346	0.0317	1.212
	S.I.	0.0380	+0.0291	0.0	-0.0032	-0.956
	S.E.L.	0.0497	0.0486	-0.0467	-0.0562	-3.613
-2	S.N.L.	-0.0181	-0.0148	0.0913	0.0873	2.1866
	S.I.	0.0424	0.0340	0.0174	0.0186	-0.860
	S.E.L.	0.0666	0.0734	-0.0752	-0.0784	-5.257
-3	S.N.L.	0.0345	0.0293	0.1236	0.1131	1.5408
	S.I.	0.0477	0.0451	0.0286	0.0345	-1.1523
	S.E.L.	0.1190	0.1197	-0.0516	-0.0487	-5.760
-4	S.N.L.	0.0459	0.0485	0.0974	0.0874	0.273
	S.I.	0.0528	0.0562	0.0435	0.0562	-1.277
	S.E.L.	0.1466	0.1427	-0.0132	-0.0108	-4.9118

Tableau 4.4.

Eléments de matrice du potentiel perturbateur au niveau de l'impureté (en unités atomiques) pour une valeur de ζ = 0.42 e.V. ($V^{\uparrow}$, $V^{\downarrow}$) et dans le cas ζ = 0 ($V_o^{\uparrow}$, $V_o^{\downarrow}$, $d\bar{\mu}/dc$).

Nous faisons ici l'approximation qui consiste à ne retenir que les éléments de matrice intra atomiques de L_Z et S_Z :

$$\langle L\rangle_Z = \sum_\lambda \langle L(\lambda)\rangle_Z$$

$$\langle S\rangle_Z = \sum_\lambda \langle S(\lambda)\rangle_Z \qquad (4.40)$$

$$g = 2 + \frac{\sum_\lambda \langle L(\lambda)\rangle_Z}{\sum_\lambda \langle S(\lambda)\rangle_Z}$$

Nous pouvons ainsi définir un facteur g local :

$$g(\lambda) = 2 + \frac{\langle L\ (\lambda)\rangle_Z}{\langle S\ (\lambda)\rangle_Z} \qquad (4.41)$$

Pour $\langle S(\lambda)\rangle_Z$ nous obtenons immédiatement, en remarquant que $S_Z = 1/2\ \sigma_Z$, $\sigma_Z|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$ et $\sigma_Z|\beta\rangle = -|\beta\rangle$, de sorte que :

$$\langle S\ (\lambda)\rangle_Z = 1/2\ 1/N \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \sum_i \left[|A_{mi}^{\sigma\alpha}(k,\lambda)|^2 - |A_{mi}^{\sigma\beta}(k,\lambda)|^2 \right] \qquad (4.42)$$

ce qui peut encore se mettre en introduisant le nombre d'électrons $d\sigma$ sur le site λ :

$$n_d^{\sigma'}(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \sum_i |A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)|^2 \qquad (4.43)$$

$$\langle S(\lambda)\rangle_Z = 1/2 \left[n_d^{\uparrow}(\lambda) - n_d^{\downarrow}(\lambda) \right] \qquad (4.44)$$

Par contre, dans le cas de L_Z, les termes diagonaux sont nuls:

$$\langle L(\lambda)\rangle_Z = \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}} \sum_{\substack{i,j\\ \sigma'}} A_{mi}^{*\sigma\sigma'}(k,\lambda)\ A_{mj}^{\sigma\sigma'}(k,\lambda)\ \langle i\sigma'\lambda|L_Z|j\sigma'\lambda\rangle$$

Nous avons :

$$\begin{cases} L_z|xy\rangle = -2i|x^2-y^2\rangle \\ L_z|yz\rangle = -i|zx\rangle \\ L_z|zx\rangle = i|yz\rangle \\ L_z|x^2-y^2\rangle = 2i|xy\rangle \\ L_z|3z^2-r^2\rangle = 0 \end{cases} \qquad (4.45),$$

d'où les seuls éléments de matrice non nuls de L_z :

$$\langle xy|L_z|x^2-y^2\rangle = 2i = -\langle x^2-y^2|L_z|xy\rangle$$

$$\langle yz|L_z|zx\rangle = i = -\langle zx|L_z|yz\rangle$$

Finalement :

$$\langle L(\lambda)\rangle_z = i\frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ occ}}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\Big\{2\Big[A^{*\sigma\sigma'}_{mxy}(k,\lambda)\,A^{\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k,\lambda) - A^{*\sigma\sigma'}_{mx^2-y^2}(k,\lambda)\,A^{\sigma\sigma'}_{mzx}(k,\lambda)\Big] + A^{*\sigma\sigma'}_{myz}(k,\lambda)\,A^{\sigma\sigma'}_{mzx}(k,\lambda) - A^{*\sigma\sigma'}_{mzx}(k,\lambda)\,A^{\sigma\sigma'}_{myz}(k,\lambda)\Big\} \qquad (4.46)$$

En supposant qu'il n'y a pas de couplage spin orbite au niveau de la matrice, $g(\lambda)$ n'est différent de 2 qu'au niveau $\lambda=0$ de l'impureté. Nous avons déterminé la valeur de ce facteur $g(o)$ local pour les diverses solutions $V^{\uparrow}$, $V^{\downarrow}$ données dans le paragraphe 4.3.2. Nous avons aussi déterminé la variation du nombre d'électrons $d\sigma$ au niveau de l'impureté :

$$\delta n_d^{\sigma'}(o) = n_d^{\sigma'}(o) - \frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ occ}}\sum_{i}|a^{\sigma\sigma'}_{mi}(k)|^2 \qquad (4.47)$$

Nous pouvons ainsi donner une valeur pour la variation du moment local au niveau de l'impureté. Ces résultats sont reportés dans le tableau 4.5.

Z	Nature de la solution	$\delta n_d^{\uparrow}(o)$	$\delta n_d^{\downarrow}(o)$	$\frac{d\mu}{dc}(o) = \delta n_d^{\uparrow}(o) - \delta n_d^{\downarrow}(o)$	$\langle S(o)\rangle_Z$	$\langle L(o)\rangle_Z$	$g(o)$
-1	S.N.L.	0.0416	-1.327	1.368	1.068	0.521	2.487
	S.I.	-0.952	-0.0578	-0.894	-0.0633	-0.257	6.067
	S.E.L.	-1.972	0.927	-2.900	-1.065	-0.719	2.674
-2	S.N.L.	0.0393	-2.747	2.786	1.777	0.147	2.082
	S.I.	-1.201	-0.797	-0.404	0.182	-0.206	0.866
	S.E.L.	-3.065	1.079	-4.145	-1.688	-0.487	2.288
-3	S.N.L.	-0.8053	-2.996	2.191	1.479	-0.524	1.646
	S.I.	-1.635	-1.346	-0.290	0.239	-0.357	0.507
	S.E.L.	-3.778	0.815	-4.593	-1.913	-0.0448	2.023
-4	S.N.L.	-1.723	-2.700	0.9765	0.872	-0.813	1.068
	S.I.	-2.128	-2.046	-0.0821	0.343	-0.486	0.581
	S.E.L.	-3.933	0.253	-4.186	-1.709	0.292	1.829

Tableau 4.5.

$\delta n_d^{\sigma}(o)$: Variation du nombre d'électrons $d\sigma$ au niveau de l'impureté.

$\frac{d\mu(o)}{dc}$: Variation du moment magnétique au niveau de l'impureté.

$\langle S(o)\rangle_Z$, $\langle L(o)\rangle_Z$ moment magnétique de spin et d'orbite au niveau de l'impureté.

$g(o)$: facteur g local au niveau de l'impureté.

4.3.4. Discussion des résultats obtenus

Les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre tendent à montrer que les solutions obtenues sans couplage spin-orbite ne sont que peu modifiées quand on introduit celui-ci. Il apparaît néanmoins une grande variation du facteur g au niveau de l'impureté quelle que soit la solution considérée. En fait, de ces trois solutions il n'y en a qu'une de physique ; celle-ci doit être recherchée par référence aux résultats expérimentaux (diffraction de neutrons, aimantation à saturation, chaleur spécifique, résistivité, ...). Nous avons vu dans le paragraphe 3.3 que l'approximation du potentiel localisé amenait pour Z=-4 deux solutions physiques possibles ; l'une (S.I.) donnant une polarisation locale voisine de celle obtenue par diffraction de neutrons, l'autre (S.E.L.) donnant une variation de moment par impureté voisine de celle obtenue par aimantation à saturation. Par contre, ces deux solutions donnaient des résultats décevants pour la variation de moment par impureté (S.I.) et pour la polarisation locale (S.E.L.). Nous en avions conclu que le modèle du potentiel localisé n'était pas parfaitement adapté à l'étude des états liés virtuels.

Nous ne pouvons déterminer ici la variation du moment magnétique par impureté car les quantités $Z^{\sigma}(E_F)$ ne sont pas accessibles individuellement mais sous forme de somme $Z^{\uparrow}(E_F)+Z^{\downarrow}(E_F)$. Nous retrouvons à peu près les mêmes résultats que dans le paragraphe 3.3. (la S.N.L. n'étant pas une solution physique pour les alliages de troisième série dans le nickel).

Le facteur g(o) au niveau de l'impureté diminue quand $|Z|$ augmente ($Z<o$) et ceci quelle que soit la solution considérée. Une explication de ce phénomène peut être donnée pour les solutions extrayant un état lié d↑ par le fait que l'état lié virtuel traverse le niveau de Fermi. Nous n'avons calculé le facteur g que pour les alliages dilués de troisième série de transition dans le nickel car dans ce cas négliger le couplage spin-orbite au niveau de la matrice peut être réaliste. Ce n'est plus du tout le cas pour les alliages de première série de transition à base de nickel où le couplage spin-orbite aurait tendance à être plus grand au niveau de la matrice qu'au niveau de l'impureté. Afin

d'étudier ce type d'alliage, nous pensons introduire le couplage spin-orbite au niveau de la matrice.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence du couplage spin-orbite sur la structure électronique des alliages de métaux de transition. Nous avons étendu une formulation proposée par Yafet (1968, 1971) et qui consiste à calculer l'écran d'une charge Z possédant un couplage spin orbite ζ par une méthode de Hartree-Fock. Nous avons traité le problème en dehors d'une méthode de perturbation ; de plus nous avons trouvé une approximation réaliste qui ne brise pas la symétrie rotationelle de l'hamiltonien comme c'était le cas chez Yafet (1971). Nous avons résolu de façon formelle le cas d'un hamiltonien paramagnétique. Nous avons étudié dans le cas ferromagnétique l'influence du paramètre ζ sur la structure des états liés virtuels et montré que l'effet du couplage spin-orbite était peu importante en ce qui concerne la nature des solutions obtenues. Nous avons montré, en calculant le facteur g au niveau de l'impureté que le moment magnétique d'orbite n'était pas négligeable dans le cas des alliages dilués de métaux de transition de troisième série dans le nickel.

Une extension de notre calcul aux alliages de première série de transition à base de nickel peut être faite dans la mesure où il sera tenu compte du couplage spin-orbite au niveau de la matrice. Un calcul de l'anisotropie de résistivité dans les alliages à base de nickel doit compléter notre étude.

Appendice D

Propriétés de symétrie de l'hamiltonien avec couplage spin-orbite dans le cas de l'approximation 4-20 (cas paramagnétique)

H_o étant à symétrie sphérique, j est ici un bon nombre quantique. La représentation du groupe double G^D est réductible en trois représentations $\Gamma_7^+(j=5/2)$, $\Gamma_8^+(j=3/2)$, $\Gamma_8^+(j=5/2)$; les fonctions de base des représentations irréductibles sont (Onodera et Okazaki 1966) données dans le tableau D-1 où $|lm>$ représente l'harmonique sphérique $Y_l^m(\hat{r})$. Si V a la symétrie du groupe double de rotation, alors ses éléments de matrice indépendants sont au nombre de 2 correspondant à j=5/2 (V_1) et j=3/2 (V_2). Les éléments de matrice $\zeta\vec{L}.\vec{S}$ sont égaux à ζ si j=5/2 et à -3/2 ζ si j = 3/2. Les éléments de matrice au niveau de l'impureté de la fonction de Green G de l'alliage ne présentent que deux éléments indépendants $G_1(j=5/2)$, $G_2(j=3/2)$.

Etant donné qu'il est difficile de calculer les éléments de matrice de V dans la base (Γ_7^+, Γ_8^+) nous passons par transformation unitaire dans la base équivalente des $Y_l^m(\hat{r})|\sigma>$. Nous obtenons ainsi la proposition équivalente : si les éléments de matrice de V n'ont pas la forme du tableau D-2 alors l'approximation 4-20 ne conserve pas l'invariance rotationelle de l'hamiltonien. De même, nous obtenons un tableau pour les éléments de matrice au niveau de l'impureté en remplaçant V_o par G et $\bar{V}$ par $\bar{G}$.

$$\Gamma_7^+ \quad j=5/2 \quad \begin{cases} \sqrt{1/6}\left[|2\text{-}2\rangle|\alpha\rangle + 2|2\text{-}1\rangle|\beta\rangle - |22\rangle|\alpha\rangle\right] \\ \sqrt{1/6}\left[|22\rangle|\beta + 2|21\rangle|\alpha\rangle - |2\text{-}2\rangle|\beta\rangle\right] \end{cases}$$

$$\Gamma_8^+ \quad j=3/2 \quad \begin{cases} \sqrt{1/5}\left[2|22\rangle|\beta\rangle - |21\rangle|\alpha\rangle\right] \\ \sqrt{1/5}\left[\sqrt{3}|21\rangle|\beta\rangle - \sqrt{2}|20\rangle|\alpha\rangle\right] \\ \sqrt{1/5}\left[\sqrt{2}|20\rangle|\beta\rangle - \sqrt{3}|2\text{-}1\rangle|\alpha\rangle\right] \\ \sqrt{1/5}\left[|2\text{-}1\rangle|\beta\rangle - 2|2\text{-}2\rangle|\alpha\rangle\right] \end{cases}$$

$$\Gamma_8^+ \quad j=5/2 \quad \begin{cases} -1/\sqrt{30}\left[2|21\rangle|\alpha\rangle + |22\rangle|\beta\rangle + 5|2\text{-}2\rangle|\beta\rangle\right] \\ 1/\sqrt{5}\left[\sqrt{3}|20\rangle|\alpha\rangle + \sqrt{2}|21\rangle|\beta\rangle\right] \\ -1/\sqrt{5}\left[\sqrt{3}|20\rangle|\beta\rangle + \sqrt{2}|2\text{-}1\rangle|\alpha\rangle\right] \\ 1/\sqrt{30}\left[2|2\text{-}1\rangle|\beta\rangle + |2\text{-}2\rangle|\alpha\rangle + 5|22\rangle|\alpha\rangle\right] \end{cases}$$

Tableau D-1

Fonctions de base des représentations irréductibles du groupe double de rotation.

	22α	21α	20α	2-1α	2-2α	22β	21β	20β	2-1β	2-2β
22α	$V_e+2\bar{V}$									
21α		$V_o+\bar{V}$				$2\bar{V}$				
20α			V_o				$\sqrt{6}\bar{V}$			
2-1α				$V_o-\bar{V}$				$\sqrt{6}\bar{V}$		
2-2α					$V_o-2\bar{V}$				$2\bar{V}$	
22β		$2\bar{V}$				$V_o-2\bar{V}$				
21β			$\sqrt{6}\,\bar{V}$				$V_o-\bar{V}$			
20β				$\sqrt{6}\,\bar{V}$				V_o		
2-1β					$2\bar{V}$				$V_o+\bar{V}$	
2-2β										$V_o+2\bar{V}$

Tableau D-2

Nécessaire forme des éléments de matrice dans la base des $Y_1^m(\hat{r})|\sigma>$ d'un opérateur V ayant la symétrie du groupe double de rotation :

$$V_o = 3/5\ V_1 + 2/5\ V_2 \qquad \bar{V} = (V_1 - V_2)/5$$

Il est immédiat de montrer que les éléments de matrice de V ne vérifient pas la condition impliquée par le tableau D-2 :

$$\langle 22\alpha|V|22\alpha\rangle = V^{ext}(\Gamma_1) + \zeta + \langle 22\alpha|V_c|22\alpha\rangle + \langle 22\alpha|V_{ech}|22\alpha\rangle \tag{D.1}$$

Nous développons $\phi^{\sigma}_{mk}(r)$ et $\psi^{\sigma}_{mk}(r)$ dans la base des harmoniques sphériques :

$$\langle 22\alpha|V_c|22\alpha\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\substack{mk \\ occ}} \sum_{ij} \sum_{\sigma'\sigma''} \int \frac{Y_i^{*\sigma'}(r')\, Y_j^{\sigma''}(r')\, Y_{22}^{*\alpha}(r)\, Y_{22}^{\alpha}(r)\, dr dr'}{|r-r'|}$$

$$* \left[B^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k)\, B^{\sigma\alpha''}_{mj}(k) - b^{*\sigma\sigma'}_{mi}(k) b^{\sigma\sigma''}_{mj}(k) \right] \tag{D.2}$$

En ne tenant compte que des termes ayant au plus deux orbitales différentes et en faisant l'approximation 4-20, nous obtenons :

$$\langle 22\alpha|V_c|22\alpha\rangle = -\frac{U}{\pi} \sum_{i\sigma'} \mathrm{Im} \int^{E_F} \langle i\sigma'|G-G^o|i\sigma'\rangle \, dE$$

$$\langle 22\alpha|V_{ech}|22\alpha\rangle = \frac{U}{\pi} \mathrm{Im} \int^{E_F} dE \left[\tilde{G}(E) - \tilde{G}^o(E) + 2(\bar{G}(E) - \bar{G}^o(E)) \right]$$

$$+ \frac{J}{\pi} \mathrm{Im} \sum_{i \neq 22} \int^{E_F} \langle i\alpha|G-G^o|i\alpha\rangle \, dE \tag{D.3}$$

De même

$$\langle 20\alpha|V|20\alpha\rangle = V^{ext}(\Gamma_1) + \langle 20\alpha|V_c|20\alpha\rangle + \langle 20\alpha|V_{ech}|20\alpha\rangle$$

$$\langle 20\alpha|V_c|20\alpha\rangle = \langle 22\alpha|V_c|22\alpha\rangle$$

$$\langle 20\alpha|V_{ech}|20\alpha\rangle = \frac{U}{\pi} \mathrm{Im} \int^{E_F} (\tilde{G}(E) - \tilde{G}^o(E)) \, dE$$

$$+ \frac{J}{\pi} \mathrm{Im} \sum_{i \neq 20} \int^{E_F} \langle i\alpha|G-G^o|i\alpha\rangle \, dE \tag{D.4}$$

Nous obtenons ainsi, en soustrayant D.4 de D.1

$$2\bar{V} = \zeta + (U-J)\,\frac{Im}{\pi}\int^{E_F} 2\,(\bar{G}(E) - \bar{G}^{o}(E))\;dE \qquad (D.5)$$

Nous calculons maintenant le terme $\langle 21\alpha|V|22\beta\rangle = 2\bar{V}$:

$$\langle 21\alpha|V|22\beta\rangle = \zeta + \langle 21\alpha|V_c|22\beta\rangle + \langle 21\alpha|V_{ech}|22\beta\rangle \qquad (D.6)$$

Le terme de Coulomb est nul ; le terme d'échange s'écrit :

$$\langle 21\alpha|V_{ech}|22\beta\rangle = -\frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}}\;\sum_{\substack{ij\\ \sigma'\sigma''}}\int \frac{Y_i^{*\sigma'}(r')Y_{22}^{\beta}(r')Y_{21}^{*\alpha}(r)Y_j^{\sigma''}(r)\,dr\,dr'}{|r-r'|}$$

$$\times\left[B_{mi}^{*\sigma\sigma'}(k)\,B_{mj}^{\sigma\sigma''}(k) - b_{mi}^{*\sigma\sigma'}(k)\,b_{mj}^{\sigma\sigma''}(k)\right]$$

$$= -U\,\frac{1}{N}\sum_{\substack{mk\\ \sigma\\ occ}}\left[B_{m\,22}^{*\sigma\beta}(k)\,B_{m\,21}^{\sigma\alpha}(k) - b_{m\,22}^{*\sigma\beta}(k)\,b_{m\,21}^{\sigma\alpha}(k)\right]$$

Finalement, nous obtenons :

$$2\,\bar{V} = \zeta + \frac{U}{\pi}\,Im\int^{E_F} 2\,(\bar{G}(E) - \bar{G}^{o}(E))\;dE \qquad (D.7)$$

Il est bien clair que les deux résultats D.5 et D.7 sont incompatibles. Nous avons ainsi retrouvé, dans le cas général, le résultat de Yafet (1971).

Appendice E

Nous donnons ici le système de 10 équations linéaires que vérifient les coefficients $A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k)$ de la fonction d'onde diffusée $\psi_{mk}^{\sigma}(r)$ dans le cas où il n'y a pas de couplage spin-orbite au niveau de la matrice :

$$A_{m1}^{\sigma\sigma''}(k) = a_{m1}^{\sigma\sigma''}(k) + G_1^{o\sigma''}(E) \sum_{i\sigma'} \langle 1\sigma''|V|i\sigma'\rangle A_{mi}^{\sigma\sigma'}(k) \qquad (E.1)$$

En explicitant nous obtenons :

$$A_{m1}^{\sigma\alpha}(k) = a_{m1}^{\sigma\alpha}(k) + G_{\Gamma'_{25}}^{o\alpha}(E)\left[\frac{V_1+2V_3}{3} A_{m1}^{\sigma\alpha}(k) + \frac{2iV_4}{\sqrt{6}} A_{m4}^{\sigma\alpha}(k) + \frac{V_1-V_3}{3}\left(A_{m2}^{\sigma\beta}(k) - i A_{m3}^{\sigma\beta}(k)\right)\right]$$

$$A_{m2}^{\sigma\alpha}(k) = a_{m2}^{\sigma\alpha}(k) + G_{\Gamma'_{25}}^{o\alpha}(E)\left[\frac{V_1+2V_3}{3} A_{m2}^{\sigma\alpha}(k) + \frac{V_1-V_3}{3}\left(iA_{m3}^{\sigma\alpha}(k) - A_{m1}^{\sigma\beta}(k)\right) - \frac{iV_4}{\sqrt{6}}\left(A_{m4}^{\sigma\beta}(k) + \sqrt{3} A_{m5}^{\sigma\beta}(k)\right)\right]$$

$$A_{m3}^{\sigma\alpha}(k) = a_{m3}^{\sigma\alpha}(k) + G_{\Gamma'_{25}}^{o\alpha}(E)\left[\frac{V_1+2V_3}{3} A_{m3}^{\sigma\alpha}(k) - i\frac{(V_1-V_3)}{3}\left(A_{m2}^{\sigma\alpha}(k) - A_{m1}^{\sigma\beta}(k)\right) - \frac{V_4}{\sqrt{6}}\left(A_{m4}^{\sigma\beta}(k) - \sqrt{3} A_{m5}^{\sigma\beta}(k)\right)\right]$$

$$A_{m4}^{\sigma\alpha}(k) = a_{m4}^{\sigma\alpha}(k) + G_{\Gamma_{12}}^{o\alpha}(E)\left[-\frac{2iV_4}{\sqrt{6}} A_{m1}^{\sigma\alpha}(k) + V_2 A_{m4}^{\sigma\alpha}(k) + \frac{V_4}{\sqrt{6}}\left(iA_{m2}^{\sigma\beta}(k) + A_{m3}^{\sigma\beta}(k)\right)\right]$$

$$A^{\sigma\alpha}_{m5}(k) = a^{\sigma\alpha}_{m5}(k) + G^{o}_{\Gamma_{12}}(E)\left[V_2\, A^{\sigma\alpha}_{m5}(k) + \frac{V_4}{\sqrt{2}} \left(i\, A^{\sigma\beta}_{m2}(k) - A^{\sigma\beta}_{m3}(k) \right)\right]$$

$$A^{\sigma\beta}_{m1}(k) = a^{\sigma\beta}_{m1}(k) + G^{o\beta}_{\Gamma'_{25}}(E)\left[- \frac{(V_1-V_3)}{3} \left(A^{\sigma\alpha}_{m2}(k) + i\, A^{\sigma\alpha}_{m3}(k)\right) \right.$$

$$\left. + \frac{V_1+2V_3}{3}\, A^{\sigma\beta}_{m1}(k) - \frac{2iV_4}{\sqrt{6}}\, A^{\sigma\beta}_{m4}(k)\right]$$

$$A^{\sigma\beta}_{m2}(k) = a^{\sigma\beta}_{m2}(k) + G^{o\beta}_{\Gamma'_{25}}(E)\left[\frac{V_1-V_3}{3}\, A^{\sigma\alpha}_{m1}(k) - \frac{iV_4}{\sqrt{6}} \left(A^{\sigma\alpha}_{m4}(k) + \sqrt{3}\, A^{\sigma\alpha}_{m5}(k)\right) \right.$$

$$\left. + \frac{V_1+2V_3}{3}\, A^{\sigma\beta}_{m2}(k) - \frac{i(V_1-V_3)}{3}\, A^{\sigma\beta}_{m3}(k)\right]$$

$$A^{\sigma\beta}_{m3}(k) = a^{\sigma\beta}_{m3}(k) + G^{o\beta}_{\Gamma'_{25}}\left[\frac{i(V_1-V_3)}{3}\, A^{\sigma\alpha}_{m1}(k) + \frac{V_4}{\sqrt{6}} \left(A^{\sigma\alpha}_{m4}(k) - \sqrt{3}\, A^{\sigma\alpha}_{m5}(k)\right)\right.$$

$$\left. + \frac{i(V_1-V_3)}{3}\, A^{\sigma\beta}_{m2}(k) + \frac{V_1+2V_3}{3}\, A^{\sigma\beta}_{m3}(k)\right]$$

$$A^{\sigma\beta}_{m4}(k) = a^{\sigma\beta}_{m4}(k) + G^{o}_{\Gamma_{12}}(E)\left[\frac{V_4}{\sqrt{6}} \left(iA^{\sigma\alpha}_{m2}(k) - A^{\sigma\alpha}_{m3}(k)\right) \right.$$

$$\left. + \frac{2iV_4}{\sqrt{6}}\, A^{\sigma\beta}_{m1}(k) + V_2\, A^{\sigma\beta}_{m4}(k)\right]$$

$$A^{\sigma\beta}_{m5}(k) = a^{\sigma\beta}_{m5}(k) + G^{o\beta}_{\Gamma_{12}}(E)\left[\frac{V_4}{\sqrt{2}} \left(i\, A^{\sigma\alpha}_{m2}(k) + A^{\sigma\alpha}_{m3}(k)\right) + V_2\, A^{\sigma\beta}_{m5}(k)\right]$$

(E.2)

Conclusion générale

Nous avons calculé un ensemble de propriétés associées à des impuretés diluées dans les bandes d (traitées en liaisons fortes) des métaux de transition. Nous avons, en particulier, étendu les modèles de Campbell et Gomes (1967), Hayakawa (1967) aux alliages de deuxième et troisième série de transition. Nous avons montré, en introduisant un pseudo-potentiel qui tient compte de l'extension et de la stabilité des couches d, qu'un état lié est extrait pour des Z plus petits dans la troisième série que dans la première série. Mais le pseudo-potentiel ainsi déterminé dépend de paramètres (intégrale de Coulomb intra-atomique par exemple) qui dans l'approximation monoélectronique de Hartree-Fock-Slater sont trop grands ; de plus nous n'avons pas tenu compte de l'effet de couplage spin-orbite qui est important pour les métaux lourds. Nous avons aussi calculé à l'aide de cette structure de bandes simplifiée l'énergie de formation d'une monolacune, les énergies d'interaction impureté-impureté et lacune-impureté. Les résultats semi-quantitatifs que nous avons obtenus sont qualitativement en accord avec l'expérience mais doivent être complétés par l'important effet de relaxation autour de la lacune. De plus, la détermination des états d'impureté dans une matrice de transition a été limitée aux cas où les effets de l'hybridation de l'état lié $d\uparrow$ avec les états du continuum n'est pas essentielle.

Nous avons ainsi été amenés à faire un calcul d'impureté dans le nickel en tenant compte explicitement de l'hybridation s-d tant au niveau de la matrice que de l'impureté. Nous avons étendu un schéma proposé par Riedinger aux cas d'alliages de transition dans une matrice de transition ferromagnétique. Ce modèle nous a permis de déterminer la structure électronique de l'état résonnant ; nous avons montré, en particulier, que lorsque l'état lié virtuel était au voisinage du sommet de la bande d l'approximation lorentzienne ne pouvait lui être appliquée. Nous avons trouvé une variation de moment magnétique par impureté correspondant aux résultats expérimentaux, mais une variation de chaleur spécifique trop petite et une polarisation locale trop

grande. En fait, ce calcul a été limité par l'hypothèse de localisation du potentiel d'impureté et par le schéma d'interpolation de Mueller-Zornberg. Il est possible de rendre le potentiel d'impureté auto-cohérent dans la limite d'une localisation sur un site, mais le problème de son extension est beaucoup plus compliqué et n'a pas été résolu à l'heure actuelle.

Le modèle de structure de bandes de Mueller-Zornberg que nous avons utilisé décrit le spectre d'énergie et non les fonctions d'onde. Nous avons essayé de lever cette insuffisance en faisant un calcul 'ab initio' de la structure de bandes du nickel en suivant le schéma du pseudo-potentiel de Gautier. L'étude de la convergence en fonction du nombre d'ondes planes a permis l'obtention de relations de dispersion qui peuvent être valablement comparées aux résultats d'une méthode plus classique (A.P.W. ou F.G.). Nous avons ainsi obtenu une structure de bandes du nickel réaliste construite à partir d'une base formée d'orbitales d fortement liées et d'ondes planes. Nous avons obtenu une représentation cohérente du métal pur en énergie et en fonctions d'onde et nous pouvons relier les paramètres déterminés par un schéma d'interpolation de type Mueller au potentiel et aux fonctions d'onde d d'essai. Nous avons essayé d'obtenir une convergence meilleure en profitant de l'arbitraire des pseudo-potentiels de coeur, mais cela n'a pas été possible. En comparant avec les résultats de Mueller-Zornberg, il est apparu que la portée du terme d'hybridation $H_{sd}(\vec{k})$ était trop grande, et que la convergence au point Γ_1 n'était pas assez rapide.

Nous avons étudié, en dehors d'une méthode de perturbation, l'influence du couplage spin-orbite sur la structure électronique des alliages dilués de métaux de transition. Nous montrons que cet influence n'est pas prépondérante pour la détermination des états résonants. Nous avons calculé le facteur g local pour des alliages de troisième série de transition dans le nickel et montré que celui-ci diminue quand $|Z|$ augmente ($Z<o$) en liaison avec le fait que l'état résonant traverse le niveau de Fermi. L'étude du couplage spin-orbite doit se poursuivre par un calcul de l'anisotropie de résistivité.

Le développement du calcul des états d'impureté dans les métaux de transition à partir d'un schéma s-d passe par l'amélio-

ration de la convergence des relations de dispersion dans le métal pur ainsi que par l'étude des effets de l'extension du potentiel d'impureté pour le calcul de l'écran. Il est également nécessaire, pour les métaux ferromagnétiques, de développer une méthode qui permette un calcul Hartree-Fock de l'écran en tenant compte exactement du champ d'échange et du couplage spin-orbite.

BIBLIOGRAPHIE

ABATE E., ASDENTE M., 1965, Phys. Rev., 140, 1303.

ALLAN G., LOMER W.M., LOWDE R.D., WINDSOR C.G., 1968, Phys. Rev. Letters, 20, 933.

ANDERSON P.W., 1961, Phys. Rev., 124, 41.

ANDERSON P.W., MAC MILLAN W.L., 1967, Theory of magnetism in transition metals (Academic Press New-York).

ASAYAMA K., 1963, J. Phys. Soc. Japan, 18, 1727-35.

AUSTIN B.J., HEINE V., SHAM L.J., 1962, Phys. Rev., 127, 276-82.

BADIA M., VIGNES A., 1969, Acta Metallurgica 17, 177-87.

BAGGULEY D.M.S., HEATH M., 1967, Proc. Phys. Soc., 90, 1029.

BEEBY J.L., 1967, Proc. Roy. Soc. A302, 113-36.

BERGER L., 1972, Colloque sur "l'effet Hall extraordinaire", ST. CERGUE (Suisse).

BORING A.M., SNOW E.C., 1972, Phys. Rev., B5, 1221.

J. Phys. Paris, Colloque C3, C3-

BROWN E., KRUMHANSL J.A., 1958, Phys. Rev., 105, 30.

CADEVILLE M.C., DURAND J., 1968, Sol. State Com., 6, 399.

CALLAWAY J., ZHANG H.M., 1970, Phys. Rev. B1, 305-14.

CAMPBELL I.A., 1966, Proc. Phys. Soc., 89, 71-6.

CAMPBELL I.A., GOMES A.A., 1967, Proc. Phys. Soc. 91, 319-31.

CAMPBELL I.A., FERT A., JAOUL O., 1970, J. Phys. C : Metal Phys. Suppl. 1, S 95-101.

CAPLAIN R., CAUDRON R., COSTA P., 1971, Première conférence européenne sur la matière condensée (Florence).

CAPLAIN R., 1972, Thèse 3e cycle (ORSAY).

CAROLI B., 1967, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1427-40.

CHANEY R.C., TUNG T.K., LIN C.C., LAFON E., 1970, J. Chem. Phys., 52, 361.

CHIFFEY R., HIKS T.J., 1971, Phys. Letters, 34A, 267.

CLEMENTI E., 1964, J. Chem. Phys., 41, 295-302.

COHEN M., HEINE V., 1961, Phys. Rev., 122, 1821.

CONNOLLY J.W.D., 1967, Phys. Rev. 159, 415-26.

COLLINS M.F., LOW G.G., 1965, Proc. Phys. Soc., 86, 535-48.

COQBLIN B., BLANDIN A., 1968, Adv. Phys., 17, 221.

CORNWELL J.F., 1969, Group theory and electronic energy bands in solids, North-Holland.

CRANGLE J., PARSONS D., 1960, Proc. Roy. Soc., 255, 509.
CYROT LACKMANN F., 1968, J. Phys. Chem. Sol., 29, 1235.
DANIEL E., FRIEDEL J., 1965, Low. temp. Phys. LT9 (Part B), 933.
DEMANGEAT C., GAUTIER F., 1970, J. Phys. Paris, 31, 903-13.
ibid. 1970, J. Phys. C. : Metal Phys. Suppl. 3, 291-307.
DEMANGEAT C., 1971, J. Phys. F. : Metal Phys., 1, 755-62.
DEMANGEAT C., GAUTIER F., RIEDINGER R., 1972, J. Phys. Paris, Colloque C3, C3-251.
DEMANGEAT C., submitted to Sol. State Com.
DEPLANTE J.L., BLANDIN A., 1965, J. Phys. Chem. Solids 26, 381.
DUCASTELLE F., CYROT-LACKMANN F., 1971, J. Phys. Chem. Solids, 32, 285-302.
DUFF K.J., DAS T.P., 1971, Phys. Rev., B3, 192.
DURAND J., GAUTIER F., 1970, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2773-86.
DURAND J., 1971, J. Phys. Paris, Colloque C1, C1-899.
DURAND J., 1971, J. Phys. 32, 823, 32.
EHRENREICH H., HODGES L., 1968, Methods Compu. Phys., 8, 149.
EUVEMA R.N., STUKEL D.J., COLLINS T.C., 1971, Computational methods in band theory (ed. MARCUS P.M., JANAK D.F., WILLIAMS A.R.) Plenum, New-York, p. 82.
FERT A., JAOUL O., 1972, Phys. Rev. Lett.,28, 303-7.
FISCHER G., HERR A., MEYER A.J.P., 1968, J. Appl. Phys., 39, 545-6
FISCHER G., BESNUS M.J., 1969, Sol. Stat. Com. 7, 1527-30.
FLETCHER G.C., 1952, Proc. Phys. Soc., A65, 192-212.
FRANSE J.J.M., 1971, J. Phys., 32, Colloque C1, C1-186-92.
FRIEDEL J., 1952, Phil. Mag., 43, 153.
FRIEDEL J., 1958, Nuevo Cimento Suppl. 7, 287-311.
FRIEDEL J., LENGLART P., LEMAN G., 1964, J. Phys. Chem. Solids, 25, 781-806.
FRIEDEL J., GAUTIER F., GOMES A.A., LENGLART P., 1966, Quantum theory of atoms, molecules and the solid state (ed. P.Ö. LÖWDIN) New-York : Academic Press, p. 445.
FRIEDEL J., 1969, The Physics of metals (ed. J.M. ZIMAN) (London Cambridge Univ. Press), p. 340-408.
FROIDEVAUX G., GAUTIER F., WEISMAN I., 1965, Proc. Int. Conf. on Magnetism Nottingham (London : The Institute of physics and the physical society) p. 390-2.

GAUTIER F., 1964, Ann. Phys. Paris, 10, 275-314.
GAUTIER F., LENGLART P., 1965, Phys. Rev., 139A, 705-12.
GAUTIER F., 1971, J. Phys. F. : Metal Phys. 1, 382-91.
GERL M., 1970, J. Phys. Chem. Solids, 31, 315-19.
GIOVANNINI B., 1973, Phys. Lett. 42A, 256.
GOODINGS D.A., HARRIS R., 1969, Phys. Rev. 178, 1189-200.
HARRIS R., 1970, J. Phys. C3, 172-83.
HARRISON W.A., 1960, Phys. Rev. 118, 1182-9.
HEATH M., RONALDSON K.D., 1969, Phys. Lett., 29A, 50.
HARRISON W.A., 1966, Pseudopotentials in the theory of metals (New-York : Benjamin).
HARRISON W.A., 1969, Phys. Rev., 181, 1036-53.
HAYAKAWA H., 1967, Prog. Theor. Phys., 37, 213-30.
HAYASHI E., SHIMIZU M., 1969, J. Phys. Soc. Japan, 26, 1396-1403 ; 27, 43-8.
HEINE V., 1967, Phys. Rev., 153, 673-82.
HERMAN F., SKILLMAN S., 1963, Atomic Structure Calculation (London : Prentice Hall).
HODGES L., EHRENREICH H., LANG N.D., 1966, Phys. Rev., 152, 505-26.
HUBBARD J., DALTON N.W.D., 1968, J. Phys. C. : Solid St. Phys. 1, 492-506.
HUBBARD J., 1969, J. Phys. C. : Solid St. Phys. 2, 833-49.
INOVE M., MORIYA T., 1967, Prog. Theor. Phys., 38, 41-60.
JACOBS R.L., 1968, Journ. of Phys. C1, 492-506.
KANAMORI J., 1965, J. Appl. Phys. 36, 929-35.
KANAMORI J., TERAKURA K., YAMADA K., 1969, Prog. Theor. Phys. 41, 1426-37 ; 1970, Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 221-43.
KARPLUS R., LUTTINGER J.M., 1954, Phys. Rev., 95, 1154-60.
KOELLING D.D., FREEMAN A.J., MUELLER F.M., 1970, Phys. Rev. B1, 1318-24.
KOHN W., ROSTOCKER N., 1954, Phys. Rev., 94, 1111-20.
KONDORSKY E.I., STAUBE E., 1971, Conférence E.P.S., Bochum.
KORRINGA J., 1947, Physica 13, 392-400.
KOSTER G.F., SLATER J.C., 1954, Phys. Rev., 95, 1167 ; 96, 1208.
LANGLINAIS J., CALLAWAY J., 1972, Phys. Rev. B5, 124-34.
LANNOO M., ALLAN G., 1971, J. Phys. Chem. Solids, 32, 637-52.
LENGLART P., 1963, Thèse 3ème cycle (Paris).

LENGLART P., 1967, J. Phys. Chem. Sol. 28, 2011-25.
LIFSCHITZ E., 1964, Adv. Phys., 13, 483-536.
LOUKS T.L., 1967, The A.P.W. method (Benjamin : New-York, Amsterdam).
LOW G.G., 1969, Adv. Phys., 18, 371-400.
MAJUMDAR A.K., BERGER L., Phys. Rev. B7 n°7 (à paraître).
MANN E., 1965, Phys. Stat. Solidi, 11, 767.
1966, Phys. Stat. Solidi, 13, 293.
MEYER A.J.P., 1952, Comptes Rendus 235, 1382.
MOODY D.E., STAVELEY M.G., KUENTZLER R., 1970, Phys. Lett. 33A, 244.
MOTT N.F., 1964, Adv. Phys. 13, 325.
MORIYA T., Proc. Int. School of Phys. "Enrico Fermi" (New-York : Academic Press), 37, 266-52.
MUELLER F.M., 1967, Phys. Rev., 153, 659-69.
MUELLER F.M., FREEMAN A.J., KOELLING D.D., 1970, J. Appl. Phys. 41, 1229-31.
MORI N., J. Phys. Soc. Japan, 1969, 27, 307-12.
NAKAMURA Y., 1961, J. Phys. Soc. Japan, 16, 2167.
NATTA M., TOULOUSE G., 1967, Phys. Letters, 24A, 205-6.
PARLEBAS J.C., 1972, Thèse 3ème cycle (Strasbourg).
PENDRY J.B., 1968, J. Phys. C1, 1065.
PHILLIPS J.C., KLEINMAIN L., 1959, Phys. Rev., 116, 287-94.
ONODERA Y., OKAZAKI M., 1966, J. Phys. Soc. Japan, 21, 2400.
RIEDINGER R., 1970, J. Phys. Chem. Sol., 31, 2087-98.
RIEDINGER R., GAUTIER F., 1970, J. Phys. Chem. Sol., 31, 2099-115.
RIEDINGER R., 1971, J. Phys. F. : Metal Phys. 1, 392-403.
SHAW R.W. Jr., 1972, Phys. Rev. B5, 4742.
SLATER J.C., 1937, Phys. Rev., 51, 846-51.
SLATER J.C., 1951, Phys. Rev., 81, 385.
SLATER J.C., 1953, Phys. Rev., 92, 603-8.
SLATER J.C., KOSTER G.F., 1954, Phys. Rev. 94, 1498-1524.
SLATER J.C., 1965, Quantum theory of molecules and solids (New-York : Mac Graw Hill).
SLATER J.C., 1968, Phys. Rev., 165, 658-69.
SLATER J.C., MANN J.B., WILSON T.M., WOOD J.H., 1969, Phys. Rev., 184, 672.

STANDLEY K.J., REICH K.H., 1955, Proc. Phys. Soc., 68B, 713.

TERAKURA K., KANAMORI J., 1971, Prog. Theor. Phys., 46, 1007-27.

TYLER J.M., NORWOOD T.E., FRY J.L., 1970, Phys. Rev., B1, 297-304.

WAKOH S., YAMASHITA J., 1964, J. Phys. Soc. Japan, 19, 1342-50.

WAKOH S., 1965, J. Phys. Soc. Japan, 20, 1894-1901.

WAKOH S., 1970, Phys. Letters 31A, 333.

WATSON R.E., 1959, Technical Report n° 12, M.I.T. Cambridge, Massachusetts.

WATSON R.E., 1960, Phys. Rev., 119, 1934-9.

WINDMILLER L.R., KETTERSON J.B., HORNFELDT S., 1969, J. Appl. Phys., 40, 1291.

YAFET Y., 1968, J. Appl. Phys., 39, 853.

YAFET Y., 1971, J. Appl. Phys., 42, 1564.

YAMASHITA J., FUKUCHI M., WAKOH S., 1963, J. Phys. Soc. Japan, 18, 999-1009.

YASUI M., HAYASHI E., SHIMIZU M., 1970, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1446.

ZIMAN J.M., 1965, Proc. Phys. Soc., 86, 337-53.

ZIMAN J.M., 1971, Sol. State Phys., 26, 1-101.

ZORNBERG E.I., 1970, Phys. Rev. B1, 244-63.